

В диссертационный совет ДС.ТПУ.03  
при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет»  
634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30

### ОТЗЫВ

официального оппонента доктора физико-математических наук Иванова Юрия Федоровича на диссертационную работу Прокопьева Айсена Руслановича «Синтез и исследование свойств тонких углеродных пленок, полученных методом осаждения в плазме  $\text{CH}_4$  и последующей термообработкой», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 - физика конденсированного состояния.

**Актуальность темы диссертации.** Углеродные пленки и покрытия, структурированные  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$ -гибридизированными связями, могут использоваться в качестве защиты от коррозии, уменьшения износа и снижения коэффициента трения деталей машин и механизмов, повышения их устойчивости к перепадам температуры. Другим перспективным направлением углеродных пленок является создание биосовместимых покрытий для имплантов, устойчивых к воздействию агрессивных сред и механическим нагрузкам. Данные направления в настоящее время остаются не до конца решенными задачами и представляют интерес для дальнейших исследований.

Тему исследования диссертационной работы, посвященной развитию методов создания углеродных пленок для твердых покрытий, считаю актуальной.

#### **Научная новизна работы.**

Новыми научными результатами, полученными Прокопьевым А.Р., являются:

1. Методика получения углеродных пленок последовательным двухэтапным синтезом со следующими условиями: осаждение атомов углерода при  $T < 50^\circ\text{C}$  в индуктивно-связанной плазме (150-200 Вт) метана при потоке  $30\text{ см}^3/\text{мин}$  с последующей термообработкой при температурах от  $650^\circ\text{C}$  до  $800^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона;

2. Определено, что пленки, сформированные в соответствии с предложенной методикой, после термической обработки при температурах

650 °C - 700 °C демонстрируют при низких температурах ( $\leq -70$  °C) механизм прыжковой проводимости в соответствии с законом Эфроса-Шкловского для двумерных систем;

3. Установлено, что увеличение значений фототоков тонких углеродных пленок, полученных предложенной в диссертации методикой, составляет до 4 раз в зависимости от условий формирования, со значениями фоточувствительности до 55 мА/Вт на квадрат поверхности.

Научная новизна разработанных принципов исполнения прибора подтверждается патентом РФ на изобретение.

**Достоверность полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.** Достоверность научных результатов определяется выбором корректных научных подходов, экспериментального оборудования высокой точности и использованием независимых методик при проведении исследований. Данные диссертационной работы неоднократно обсуждены на научных семинарах и конференциях Всероссийского и международного уровней. Результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и международных изданиях, имеется патент РФ на изобретение. Полученные данные используются в образовательном процессе, что подтверждается актом внедрения и учебным пособием. Кроме того, диссертант успешно выполнил программу гранта РФФИ по поддержке аспирантов в рамках проекта № 19-32-90333 с 2019 по 2022 гг, включающей ежегодную научную отчетность.

**Научная и практическая значимость полученных автором результатов.** Практическая значимость выполненной работы заключается в разработке технологических основ методики формирования тонких углеродных пленок на термостойких подложках с помощью плазменного осаждения и термической обработки (до 800 °C). Полученные результаты позволяют контролировать свойства формируемых пленок путем управления параметрами синтеза. Проведенные экспериментальные исследования синтезированных пленок, состоящих из атомов углерода в  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизированных состояниях, дают новые знания о свойствах углеродных материалов. Полученные знания имеют важное значение при создании углеродных покрытий различных материалов и элементов приборов углеродной оптоэлектроники.

**Анализ содержания диссертации.** Диссертация А.Р. Прокопьева содержится в 137 страницах и включает список обозначений и сокращений,

введение, обзор литературы, описание материалов и методов, результаты и анализ экспериментальных работ, заключение и приложение.

Результаты диссертационной работы изложены в 20 научных публикациях, из них 8 индексируются в рецензируемых отечественных и международных базах данных, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных результатов диссертации (ВАК, БД Web of Science, Scopus), патент РФ на изобретение, свидетельство о государственной регистрации базы данных RU 2022622083 «База данных свойств и параметров углеродных структур (графен, оксид графена, графит, нанографит, алмазоподобный углерод)», актом внедрения в образовательный процесс и учебным пособием.

Вводная часть работы (7 стр.) включает актуальность работы, цель и задачи, защищаемые положения, описание научной новизны, практической и теоретической значимости, приведены сведения по опубликованным работам и апробации полученных результатов. Следует отметить низкий уровень информативности положений, выносимых на защиту.

**В первой главе (37 стр.)** проведен обширный и актуальный литературный обзор, посвященный современному состоянию науки и технологии в области исследуемой тематики, включающий 189 источников литературы. Глава состоит из 4 параграфов и заключения.

Первый параграф посвящен существующим на данный момент модификациям углерода, в котором описаны характеристики и свойства различных аллотропных форм углерода. Во втором параграфе представлен анализ методик получения углеродных структур традиционными методами осаждения. В третьем параграфе выполнен аналитический обзор достижений в области плазменного осаждения (PECVD) и приведены основные механизмы, приводящие к формированию углеродных пленок. Показаны существующие проблемы методик PECVD. В четвертом параграфе изложены результаты исследований структуры, электрических и оптических свойств, а также методики, используемые для исследования углеродных пленок. В заключении (пятый параграф) приведен краткий анализ содержания первой главы. На основании проведенного аналитического обзора сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

**Во второй главе (21 стр.)** описана методология диссертационной работы. Дана информация об объектах исследования и методике их получения осаждением атомов углерода в плазме метана и последующей термообработки. Приведены и описаны характеристики установок, на

которых производится синтез пленок. Представлено описание используемого оборудования и методов исследования структуры, механических и физико-химических свойств исследуемых объектов. В конце главы приводится технико-экономическое обоснование диссертационного исследования.

**В третьей главе (23 стр.)** представлены результаты экспериментальных исследований. Глава содержит шесть параграфов.

В первом параграфе описано получение углеродных пленок осаждением в плазме метана, а также исследована морфология пленок. Использовались методы атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (РЭДС) и рамановской спектроскопии (КРС). Рассмотрены условия получения углеродных пленок. Показано, что толщина пленок, формируемых на первом этапе синтеза, не зависит от типа используемой подложки (кремний, диоксид кремния, кварц).

Второй этап синтеза рассмотрен во втором параграфе главы. Исследование структуры было проведено методами АСМ, СЭМ, РЭДС. Автор работы приводит влияние термообработки в температурном интервале от 650 °С до 800 °С различной длительности (15-45 мин.) на структуру полученных на первом этапе синтеза углеродных пленок. Методами АСМ и СЭМ обнаружены многоугольные кристаллиты размерами до сотен нанометров.

В третьем параграфе приведены результаты исследования структуры сформированных углеродных пленок методами рамановской спектроскопии и ИК-Фурье микроскопии. Обнаружены и установлены химические связи углеродных пленок. Спектры КРС показывают, что на первом этапе синтеза образуются аморфные углеродные пленки с широкой полосой фотолюминесценции от 1050 см<sup>-1</sup> до 3200 см<sup>-1</sup>. После проведения термообработки исчезает фотолюминесценция и появляются пики, соответствующие нанокристаллическому графиту.

В четвертом параграфе представлены результаты исследования влияния условий последующей термообработки пленок и материала используемых подложек на спектры КРС. По результатам анализа спектров КРС показано образование нанокристаллического графита. Установлено влияние материалов подложек на интенсивности основных пиков D и G, а также их обертонов 2D, D+G.

В пятом параграфе приведена оценка латеральных размеров включений наногرافита, образующихся в структуре углеродных пленок. Установлено, что отношение пиков  $I_D/I_G$  зависит от условий термообработки и от материала подложки. Высокую степень корреляции  $I_D/I_G$  от типа подложки демонстрирует кварцевое стекло. Из соотношений интегральных интенсивностей пиков D и G были оценены латеральные размеры ( $L_a$ ) доменов графита, которые составили от 5 нм до 20 нм.

В шестом параграфе кратко сформулированы выводы по результатам исследования.

**Четвертая глава (16 стр.)** посвящена анализу результатов исследования электрических и оптоэлектронных свойств сформированных углеродных пленок.

В первом и втором параграфах главы представлены электрические свойства сформированных углеродных пленок. Приводятся данные полученных слоев сопротивлений. Обсуждена электропроводность углеродных пленок. По полученным результатам определен механизм проводимости при низких температурах, соответствующий механизму проводимости Эфроса-Шкловского.

В третьем параграфе рассматриваются результаты исследования фоточувствительности пленок. Автор объясняет явление фотоотклика фотогенерацией носителей заряда, а также наличием в структуре углеродных пленок аморфного углерода. Обнаружено, что с увеличением температуры отжига в интервале от 650 °C до 700 °C возрастает значение фототока.

В четвертом параграфе приводятся краткие выводы по главе.

**В разделе «Заключение»** подведены основные итоги диссертационного исследования.

Результаты экспериментальных исследований, выводы и научные положения, выносимые на защиту, **имеют высокую степень обоснованности**, которая подтверждается публикациями в научных изданиях и наличием акта об использовании результатов диссертационного исследования.

**Достоверность научных результатов и обоснованность научных выводов**

Степень достоверности полученных автором результатов обеспечена использованием современных методов исследований на стандартном, хорошо апробированном оборудовании; обусловлена большим объемом

экспериментальных данных и их статистической обработкой; верификацией экспериментальных данных при помощи сравнения с измерениями, полученными с применением известных общепринятых методов; корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью; сопоставлением установленных в работе закономерностей с фактами, полученными другими исследователями.

**Личный вклад автора.** Активное и непосредственное участие диссертанта подтверждается авторством в публикациях, в правах на интеллектуальную собственность, участием в научных семинарах и конференциях, успешной работой в рамках проекта РФФИ № 19-32-90333 «Аспиранты».

**Соответствие содержания автореферата содержанию диссертации.** Автореферат диссертации и публикации полностью соответствуют содержанию диссертации и отражают ее суть. В диссертации информация представлена логично и структурировано, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты в области радиационного материаловедения.

**Достоинство и недостатки в содержании и оформлении диссертации, влияние отмеченных недостатков на качество исследования.** Несмотря на выявленные достоинства диссертации, в ней имеются отдельные недочеты, которые вызывают ряд вопросов, но при этом серьезно не влияют на общее благоприятное впечатление о работе.

**Замечания по диссертационной работе:**

1. Не обоснован выбор твердотельных подложек, использованных при осаждении пленок углерода (Si, SiO<sub>2</sub>, кварц), не проведена аттестация подложек (элементный и фазовый состав, степень шероховатости). Нет обоснования длительности осаждения пленки (до 12 мин.) и длительности охлаждения образцов от температуры ≈50 °С (1-12 час.) с осажденной пленкой углерода.

2. На стр. 75 диссертации сказано: «Для образца на подложке SiO<sub>2</sub>, полученного после термообработки при 650 °С, 30 мин. (образец 19-1, 200 Вт, 6 мин), толщина пленки изменяется от 2 нм до 40 нм при измерениях в различных точках поверхности пленки» - следует пояснить, почему такой большой разброс, если уровень измеренной шероховатости 2-4 нм.

3. На стр. 76 диссертации сказано: «В то же время при осаждении в плазме метана длительностью 6 мин (образец Q1 (кварц), 200 Вт, 6 мин.) и

последующей термообработке при 650 °С, 30 мин, толщина углеродной пленки составила от 60±10 нм, как представлено на рисунке 3.6 а, б». Почему такое различие в толщинах пленок после отжига на разных подложках? До отжига толщина пленки не зависела от материала подложки.

4. На стр. 79 диссертации сказано: «Таким образом, по результатам метода АСМ установлено, что после проведения двухэтапного последовательного синтеза на поверхности углеродных пленок содержатся кристаллиты, преимущественно имеющие правильные многоугольные формы с размерами до 300 нм. Из результатов СЭМ обнаружено, что пленка содержит в себе нанографитовые включения от единиц до десятков нм» - почему включения на поверхности пленки? Почему такой разброс в размерах включений?

5. Рис. 3.2 – не указана на осях координат размерность.

6. Табл. 3.2 - Элементное содержание, % - не указано вес. или ат. %

7. Рис. 3.4 – представлены результаты определения методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии химического состава пленок, осажденных на SiO<sub>2</sub> и приводятся рассуждения о концентрации атомов кислорода в пленке и в подложке. Почему не проведены такие же исследования на углеродной пленке, осажденной на кремнии, где в подложке нет атомов кислорода?

8. Разногласия представленных результатов измерений и их обсуждение:

- стр. 89 «нанокристаллитов (доменов) графита, которые были равны от 5 до 20 нм» - в табл.3.5 – от 5 нм до 16,3 нм.

- стр. 89 «Для кварцевых подложек размеры доменов были на порядок меньше» - не на порядок, а максимум в 2,5 раза.

9. Неправильное использование терминологии:

- стр. 72 – «при двух значениях мощности плазмы метана» - мощность радиочастотного (13.56 МГц) источника плазмы?

- стр. 99 «использованием более упорядоченной подложки (Si, SiO<sub>2</sub> по сравнению с кварцем) – о каком порядке идет речь, степень порядка?

- стр. 90 «Толщины углеродных пленок (граница раздела пленка/подложка)».

**Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.**

Диссертационная работа «Синтез и исследование свойств тонких углеродных пленок, полученных методом осаждения в плазме CH<sub>4</sub> и

последующей термообработкой» А.Р. Прокопьева является самостоятельным завершённым научным трудом, выполненным на высоком научно-методическом уровне и представляет интерес для технологии создания углеродных плёнок на твердотельных носителях. Содержание диссертационной работы и сформулированные в ней выводы дают основание считать, что цель исследования достигнута, а поставленные в диссертации задачи успешно решены.

Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует пунктам: 1. «Экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления»; 3. «Экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ» и 6. «Установление закономерностей влияния технологии получения и обработки материалов на их структуру, механические, химические и физические свойства, а также технологические свойства изделий, предназначенных для использования в различных областях промышленности и медицины» паспорта научной специальности 1.3.8 - физика конденсированного состояния (технические науки).

Принимая во внимание вышеизложенное, считаю, что диссертация «Синтез и исследование свойств тонких углеродных плёнок, полученных методом осаждения в плазме  $\text{CH}_4$  и последующей термообработкой» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п. 2.1 Порядка присуждения ученым степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете. Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, а **Прокопьев Айсен Русланович** заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 - Физика конденсированного состояния.

### **Заключение**

Считаю, что диссертационная работа, выполненная Прокопьевым Айсеном Руслановичем «Синтез и исследование свойств тонких углеродных



пленок, полученных методом осаждения в плазме  $\text{CH}_4$  и последующей термообработкой» является законченной научно-квалификационной работой и удовлетворяет п. 2.1 «Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете», а ее автор, Прокопьев Айсен Русланович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.8 - Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

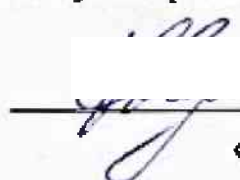
Иванов Юрий Федорович, доктор физико-математических наук (01.04.07 - физика конденсированного состояния), доцент, главный научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук.

Адрес: 634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3;

телефон: +7(3822)491-544; e-mail: [contact@hcei.tsc.ru](mailto:contact@hcei.tsc.ru), [www.hcei.tsc.ru](http://www.hcei.tsc.ru);

e-mail: [yufi55@mail.ru](mailto:yufi55@mail.ru)

Я, Иванов Юрий Федорович, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

 Иванов Юрий Федорович  
«30» 10 2023 г.

Подпись Иванова Юрия Федоровича заверяю:  
ученый секретарь Института сильноточной электроники Сибирского  
~~отделения~~ Российской академии наук, к.т.н.

 Ольга Васильевна Крысина  
«30» 10 2023 г.