

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию С.О. Рудченко «Структура и свойства пленок, осажденных из потоков C_{60} », представленную на соискание
ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – физика твердого тела

С открытием новых аллотропных форм углерода возникли новые направления фундаментальных исследований. Поразительное морфологическое многообразие углеродных структур, обязанное уникальным свойством углерода изменять гибридизацию sp^x отдельных групп атомов, открывало простор для создания структур с различными прочностными, проводящими и т.п. свойствами. И стало сразу понятно, что эти новые формы углерода (фуллериты, нанотрубки, графены) имеют надежно прогнозируемую перспективу новых технических приложений. Как это часто было и раньше, результаты предварительных прикладных исследований показали, что максимально перспективными являются «смешанные» системы, в которых используются и новые формы углерода и «старые» соединения и их комбинированные технологические реализации (пленки, гибридные системы, схемы роста и напыления и т.п.). В этом отношении диссертационная работа С.О.Рудченко представляет собой прекрасный пример исследования, высокая актуальность которого не вызывает сомнения. Приятно процитировать и автора диссертации: «Применение фуллерена как перспективного материала для решения материаловедческих задач весьма актуально и при этом не ограничено представленными исследовательскими и экспериментальными работами».

Согласно хорошей традиции кафедры ХПИ, представителем которой является соискатель, исследование явления и/или материала отличается «всесторонностью». Предмет исследования С.О. Рудченко, а именно специфически осажденные пленки на основе фуллерита C_{60} , изучался с помощью большого числа дополняющих друг друга методик. В результате получилась полная картина, по которой можно было с достаточной долей уверенности оценить, насколько перспективны и в какой области техники и науки исследуемые объекты имеют перспективы успешного использования. Такое сочетание большого числа методик характеристики свойств исследуемых объектов дает веские основания утверждать, что полученные в диссертации результаты и выводы в высокой степени достоверны.

Диссертация С.О. Рудченко состоит из введения и пяти разделов. Введение содержит обоснование выбранного объекта исследования (в основном, пленки на основе фуллерита C_{60}), цели и задачи диссертационной работы, а также другие положения, характеризующие

диссертационную работу в соответствии с известными нормативными требованиями. Все разделы диссертации заканчивались краткими выводами.

Раздел 1, как принято, является обзорным и вводным. Автор достаточно детально рассматривает имеющиеся возможности получения морфологически различных пленок в этой области науки. К счастью, большинство этих возможностей оказались для диссертанта достижимыми. В этом же разделе содержится обзор свойств молекулы фуллерена C_{60} и фуллерита, т.е. кристалла, составленного из молекул фуллерена. Дается необходимая для всех дальнейших рассуждений информация об энергетическом спектре молекулы фуллерена и электронной структуре фуллерита как для массивного кристалла, так и для пленки. Имеется в этом разделе и краткий обзор оптических и оптико-электрических свойств фуллерита. В отдельном подразделе помещен раздел, который посвящен свойствам алмазоподобных углеродных (DLC) материалов, в том числе и пленок и нано-композитов с различным соотношением гибридизаций связей sp^3 - sp^2 . В конце обсуждаемого раздела сформулированы основные задачи диссертации.

В разделе 2 приведено подробное описание установок, использованных при выращивании различных углеродных пленок, и сами процедуры выращивания, которые отличались большим разнообразием, в зависимости от того, для каких целей соответствующие пленки выращивались. Описан спектрофотометр, использовавшийся для оптических исследований пленок и процедура оценки ширины запрещенной зоны. Описан также и комплекс для определения методом индентирования прочностных свойств выращиваемых пленок. Использовался также электронный микроскоп, в данном случае для определения и анализа структуры изучаемых пленок.

Третий раздел посвящен пленкам фуллерита C_{60} . Напыление фуллерена производилось на промежуточной подложке из аморфного углерода для исключения влияния основной подложки. Вакуумно-осажденные пленки C_{60} получались поликристаллическими с характерным размером кристаллитов в районе 1000 Å. Пленки подвергались нано-индентированию для определения твердости и модуля Юнга. Кроме того, проводились измерения спектров пропускания и отражения. Используя известное соотношение между коэффициентом пропускания для известной энергии кванта света и шириной запрещенной зоны E_g , оценивалась величина E_g .

Пленки фуллерита, осажденные на слюду, подвергались аналогичной характеристике. Их удельное сопротивление определялось в широком интервале температур от 300 до 500 К.. Энергия активации в этих пленках оказалась весьма низкой (менее 0,7 эВ). Предварительное объяснение этого интересного факта, приведенное в диссертации С.О. Радченко, нельзя считать окончательным

Весьма интересными представляются результаты четвертого раздела диссертации, который посвящен изучению особенностей формирования пленок алмазоподобного аморфного углерода (DLC). Эти пленки получались осаждением молекулярных пучков C_{60} с энергией около 5 кэВ на кремниевые подложки, которые потом растворялись в кислоте. Температура подложек T_n при осаждении пленок варьировалась от 100 до 400°C. Изменение T_n приводило к существенному изменению морфологии растущих пленок. При повышенных температурах формирование подсистемы аморфного углерода (в котором преобладали связи sp^3 -связи) оставалось на некотором почти постоянном уровне, а формирование графитовой составляющей усиливалось. Как показал анализ автора с использованием нескольких методик, при самой низкой температуре посадки доля sp^3 -связей, что характерно для аморфника, достигала 80%. Все пленки проходили уже описанную процедуру индентирования для оценки прочностных и упругих характеристик, а также регистрировались спектры пропускания и отражения и измерялись резистивные параметры. В результате предложена непротиворечивая структурная модель состояний DLC пленок, двумя элементами которой являются алмазоподобная аморфная матрица и вкрапленные в нее нанокристаллиты графита. Этот вывод представляется важным для понимания природы DLC состояния.

В пятом разделе рассматривается проблема формирования и свойств многослойных многокомпонентных гетеросистем на основе углеродных пленок. Эти результаты имеют самое непосредственное отношения к возможности практического использования пленок с аморфными углеродными состояниями. Для конечной пленочной системы были измерены темновые и активные вольт-амперные характеристики, спектры поглощения (из которых были оценены ширины запрещенной зоны), а также микрофракционные спектры для характеристики структуры пленок. Сделан важный вывод о том, что указанные пленки являются перспективными как элементы фотопреобразователей.

Переходя к общей характеристике кандидатской диссертации С.О. Рудченко, можно констатировать, что в ней получено большое количество новой информации в актуальном разделе физики твердого тела (физика новых углеродных материалов), который имеет ясные перспективы практического применения (разработки новых технологий и устройств). Относительно результатов рецензируемой диссертации можно сделать следующие выводы. Важным положительным отличием работы является детальное описание процедуры препарирования новых типов или разновидностей пленок новых углеродных материалов, в т.ч. таких, которые отличались по составу и морфологии от исследованных и исследуемых в других лабораториях мира. Изучены многослойные пленки, включающие морфологически

различные карбоновые слои, - это также одно из перспективных направлений, которое родилось относительно недавно и которое обещает возможные технологические прорывы.

Диссертация не лишена недостатков, из которых хотелось бы отметить следующие:

Автор не любит отделять запятыми причастные обороты.

В первом (обзорном) разделе имеется анализ результатов первых работ (в основном, японских авторов) по проводимости пленок C_{60} . Однако более поздние работы группы Е.Каца из Израиля, в которых исследовалось влияние морфологии пленок C_{60} на их проводимость в широкой области температур, даже не упомянуты. Это тем более странно, что другие работы этой экспериментальной группы в последующих главах цитируются в немалом количестве.

На стр. 18 не совсем верно описана физика структурного перехода при 260 К, которая состоит в том, что свободное хаотическое вращение молекул C_{60} , характерное для высоких температур, ниже перехода прекращается и эти молекулы начинают вращаться скачкообразно вокруг определенных осей.

На стр. 19 автор утверждает, что при указанном переходе «плотность углерода изменяется почти на 40%». Впрочем, в тексте не совсем ясно, об этом ли переходе идет речь. Но тогда о каком?

На стр. 20 имеется следующая констатация «Физические свойства молекулы определяются ее электронной структурой, и в этом отношении C_{60} не имеют аналогов.» Первая часть, в общем, тривиальна, а вторая требует разъяснений.

На стр. 39. Одна из задач (номер 4) диссертации поставлена несколько неопределенно: «Определение температурного интервала формирования алмазоподобных углеродных пленок с оптимальным сочетанием электрических, оптических и механических свойств». Чем эта весьма общая постановка задачи отличается от аналогичных задач других исследователей?

Табл. 3.1 на стр. 58. Не общепринятое представление экспериментальных данных с погрешностью. Пример $E = 14,159 \pm 0,642$ ГПА вместо $14,2 \pm 0,6$ ГПА. Лишние цифры являются малозначащими. Такое завышение точности измерения встречается нередко в тексте диссертации. К тому же, значение E зависит от глубины индентирования, и в обсуждаемой таблице не указаны параметры индентирования, из которых значения E вычислялись.

Хотелось бы, чтобы интересные и практически важные выводы раздела 4 сравнивались с выводами других исследовательских групп.

Пояснения относительно процедуры оценки ширины запрещенной зоны из оптических спектров представлены дважды на стр. 64 и 86. Можно было бы ограничиться ссылкой.

На стр. 103 имеются ссылки на несуществующие рисунки.

Указанные недостатки являются досадными частностями. Диссертационная работа С.О. Рудченко написана ясно, хорошим языком. Результаты ее исследований своевременно опубликованы в реферируемых журналах. Автореферат адекватно отражает содержание диссертационной работы. Вся совокупность новых результатов в новой актуальной области физики твердого тела дает основания оппоненту утверждать, что диссертационная работа С.О. Рудченко «Структура и свойства пленок, осажденных из потоков C_{60} » удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно «Порядка присуждения ученых степеней и присвоения ученого звания старшего научного сотрудника», утвержденного постановлением Кабинета Министров Украины от 24 июля 2013 № 567, а ее автор Светлана Олеговна Рудченко безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела.

Член-корреспондент НАН Украины
доктор физ-мат. наук, профессор

М.А. Стржемечный



