

УТВЕРЖДАЮ



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого»
(ФГАОУ ВО «СПбПУ»)

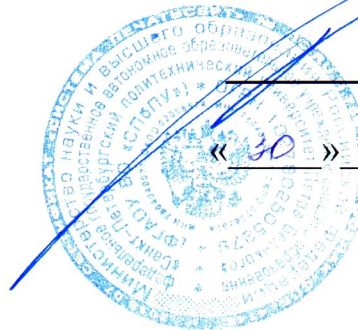
ИНН 7804040077, ОГРН 1027802505279,
ОКПО 02068574

Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, 195251
тел.: +7(812)297 2095, факс: +7(812)552 6080
office@spbstu.ru

30.01.2024 № 24/01/003
на № 3038-01-03 от 19.12.2023

Первый проректор
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский
политехнический университет Петра
Великого», д.т.н., профессор,
член - корреспондент Российской
Академии Наук

Сергеев В.В.



«30» января 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (ФГАОУ ВО «СПбПУ») на диссертационную работу Максумовой Абай Маликовны «Молекулярное наслаивание тонких пленок оксида молибдена, смешанных титан-молибденовых и алюминий-молибденовых оксидных пленок и их характеристика», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Актуальность диссертационного исследования Максумовой А.М. обосновывается тем, что наноструктурированные материалы оксида молибдена, смешанные титан-молибденовые оксидные и алюминий-молибденовые оксидные тонкие пленки имеют широкий спектр применений: катализ и фотокатализ, газовые сенсоры, электрохромные устройства, литий-ионные аккумуляторы, МЭМС и др. Для практического применения и внедрения таких наноструктур при их получении требуется высокая воспроизводимость параметров и свойств образцов, а также надежный способ их синтеза. Этим требованиям удовлетворяет метод молекулярного наслаивания (МН), прецизионность которого достигается за счет самоограничивающихся поверхностных реакций, в результате которых формируются монослойные и субмонослойные атомарные слои нанопленки. К преимуществу метода МН также можно отнести возможность получения высококонформных покрытий сложных оксидов типа $A_xB_yO_z$ с заданным соотношением элементов, которое обеспечивается регулированием

соотношения циклов обработки соответствующими реагентами. Помимо получения материалов прикладного назначения, актуальность работы также заключается в выявлении преимуществ химико-технологических подходов к синтезу многокомпонентных материалов методом МН и исследовании зависимостей свойств, структуры и химического состава от выбранной химии поверхности тонких пленок.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в получении новых данных о возможности использования комбинаций реагентов: тетрахлорид титана, оксотетрахлорид молибдена или диоксидхлорид молибдена, вода и триметилалюминий, оксотетрахлорид молибдена или диоксидхлорид молибдена, вода для получения титан-молибденовых и алюминий-молибденовых оксидных МН пленок, соответственно. Впервые показана возможность использования диоксидхлорида молибдена для получения пленок методом МН, также впервые исследован процесс термического МН оксида молибдена с использованием оксотетрахлорида и воды с привлечением кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания и квантово-химического моделирования.

Теоретическая значимость работы определяется тем, что выявленные в диссертационном исследовании закономерности формирования смешанных оксидных пленок могут служить для более детального анализа ростовых характеристик процессов МН многокомпонентных оксидных пленок. Результаты исследований процесса МН пленок оксида молибдена с использованием MoOCl_4 и H_2O вносят уточнение в предыдущие работы, в которых было заявлено об отсутствии роста пленок на кремниевой подложке при использовании тех же прекурсоров.

Практическая значимость работы. Полученные в работе результаты и разработанные МН программы синтеза представляют ценность для возможности получения тонкопленочных структур различного функционального назначения. К практической значимости работы также можно отнести результаты исследований процессов МН с использованием диоксидхлорида молибдена VI, ранее не применявшегося в процессах МН, которые показали его высокую реакционную способность в процессах роста смешанных титан-молибденовых оксидных и алюминий-молибденовых оксидных пленок и перспективность использования данной системы для получения других смешанных оксидов. Эти результаты важны с точки зрения пополнения базы данных реагентов пригодных для использования в процессах МН.

Оценка содержания диссертации и степени ее завершенности.

Диссертационная работа является комплексным завершенным исследованием, изложена на 173 страницах печатного текста, содержит 55 рисунка, 6 таблиц, состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 211 наименований.

Во введении обоснованы актуальность работы, ее цель, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены положения, выносимые на защиту.

В **главе 1** приведен обзор литературы по теме диссертации, где в п. 1 изложены основные положения метода молекулярного наслаивания, в п. 2 - области применений тонких пленок оксида молибдена, смешанных титан-молибденовых и алюминий-молибденовых оксидных тонких, в п. 3 - обзор химии поверхности МН пленок оксидов молибдена, титана и алюминия, а п. 4 посвящен МН смешанных оксидных пленок. Глава завершается кратким заключением и изложением основных решаемых в работе задач.

В **главе 2** подробно описана методика МН пленок, приведены методики *in situ* исследования МН процессов и *ex situ* исследований полученных пленок микроскопическими и спектроскопическими методами анализа.

Глава 3 посвящена процессам МН молибденооксидных (MoO_3) пленок с использованием оксотетрахлорида молибдена (MoOCl_4) или диоксидхлорида молибдена (MoO_2Cl_2) в комбинации с водой. В главе приведены обоснование выбора реагентов молибдена, программы синтеза MoO_3 методом МН, *in situ* КПМ данные мониторинга роста пленок, данные квантово-химического моделирования роста пленок и анализ полученных пленок методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновской рефлекто- и дифрактометрии, спектроскопической эллипсометрии (СЭ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

В **главах 4 и 5** приводятся программы получения смешанных титан-молибденовых и алюминий-молибденовых оксидных пленок, соответственно. Приведены *in situ* КПМ данные мониторинга роста пленок, а также анализ полученных пленок методами РФЭС, рентгеновской рефлекто- и дифрактометрии, СЭ и АСМ.

В **заключении** диссертации приведены выводы, основанные на наиболее важных экспериментальных результатах работы и являются достаточно обоснованными.

Содержание **автореферата** в полной мере отражает содержание диссертации.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современного аналитического оборудования и подтверждается воспроизводимостью результатов и экспериментальных данных, полученных с помощью различных экспериментальных методов, сопоставлением их между собой и с данными, известными из литературных источников, наличием по материалам диссертации патента РФ, апробацией основных результатов на научно-технических конференциях, симпозиумах и семинарах различного уровня.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в научных организациях и лабораториях: Московский физико-технический институт, Санкт-Петербургский государственный университет, Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Физико-технологический институт РАН, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Института химии и химической технологии СО РАН.

Вопросы и замечания к диссертационной работе:

1. Чем обусловлен выбор диапазона температур 115-180 °С для исследования процессов МН в данной работе? Определялся ли температурный диапазон МН, в пределах которого наблюдается «окно МН»?
2. Как определялось оптимальное время продувки? Исследовалась ли зависимость времени продувки от прироста массы за цикл в МН процессах?
3. Проводилось ли удаление поверхностных загрязнений при исследовании химического состава методом РФЭС? Каково распределение элементов по толщине покрытий?
4. С какой целью выбирались соотношения 1:1 и 1:7 для процессов формирования пленок $Ti_xMo_yO_z$ и $Al_xMo_yO_z$?

Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления от выполненной работы.

Заключение

На основании рассмотрения материала диссертации, автореферата и выступления соискателя на научном семинаре, ведущая организация считает, что диссертация Максумовой Абай Маликовны представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком экспериментальном и теоретическом уровне.

По актуальности, научной новизне, практической значимости и уровню проведенных исследований работа соответствует критериям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного

постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями), а ее автор, Максумова Абай Маликовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Отзыв обсужден и одобрен на научно-техническом семинаре Научно-образовательного центра «Конструкционные и функциональные материалы» Института машиностроения, материалов и транспорта Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (НОЦ КиФМ ИММиТ ФГАОУ ВО «СПбПУ») (протокол № 1 от 18.01.2024 г.)

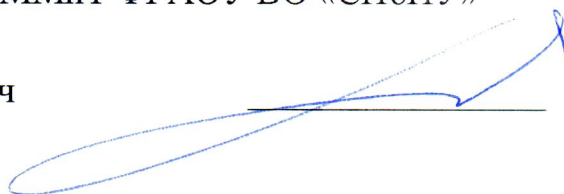
Руководитель научно-технического семинара

д.т.н. по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы, профессор, директор НОЦ "Конструкционные и функциональные материалы" ИММиТ ФГАОУ ВО «СПбПУ»

Попович Анатолий Анатольевич

e-mail: popovich_aa@spbstu.ru

Тел: +7 (812) 294-46-20



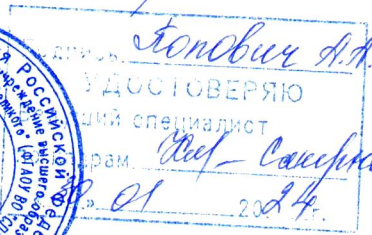
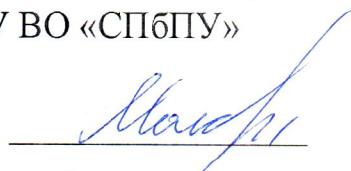
Секретарь научно-технического семинара

к.т.н. по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы, доцент НОЦ "Конструкционные и функциональные материалы" ИММиТ ФГАОУ ВО «СПбПУ»

Максимов Максим Юрьевич

e-mail: maximspbstu@mail.ru

Тел: +7 (931) 004-17-23



Сведения о ведущей организации:

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (СПбПУ)

<https://www.spbstu.ru/>

195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29

office@spbstu.ru

+7 (812) 775-05-30