

ЗАКЛЮЧЕНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.383.03, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САНКТ-
ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 20.02.2024 г. № 66

О присуждении Максумовой Абай Маликовне, гражданину РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Молекулярное наслаивание тонких пленок оксида молибдена, смешанных титан-молибденовых и алюминий-молибденовых оксидных пленок и их характеристика» по специальности 1.4.15. Химия твердого тела принята к защите 12 декабря 2023 г. (протокол заседания № 64) диссертационным советом 24.2.383.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26), утвержденным приказом Минобрнауки Российской Федерации № 935/нк от 17 августа 2015 г.

Соискатель Максумова Абай Маликовна, 1998 года рождения.

В 2020 году соискатель окончил магистратуру в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Дагестанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. В 2020 году поступил в очную аспирантуру в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Дагестанский государственный университет». В настоящее время является аспирантом 4 года обучения и работает в должности преподавателя на кафедре физической и органической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Дагестанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена на кафедре физической и органической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Дагестанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор Абдулагатов Ильмутдин Магомедович, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Дагестанский государственный университет», заведующий кафедрой физической и органической химии.

Официальные оппоненты:

Васильев Владислав Юрьевич, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет», профессор кафедры полупроводниковых приборов и микроэлектроники;

Морозов Павел Евгеньевич, кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», ведущий инженер управления технического обеспечения образовательных программ по направлению «Химия» учебной лаборатории химии твердого тела

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (сокращенное название ФГАОУ ВО «СПбПУ»), г. Санкт-Петербург в своем положительном отзыве, принятом на научно-техническом семинаре Научно-образовательного центра «Конструкционные и функциональные материалы» Института машиностроения, материалов и транспорта (НОЦ КиФМ ИММиТ) ФГАОУ ВО «СПбПУ» (протокол № 1 от 18.01.2024 г.), подписанным Поповичем Анатолием Анатольевичем, д.т.н., профессором, директором НОЦ "Конструкционные и функциональные материалы" ИММиТ ФГАОУ ВО «СПбПУ», Максимовым Максимом Юрьевичем, к.т.н., доцентом НОЦ "Конструкционные и функциональные материалы" ИММиТ ФГАОУ ВО «СПбПУ», утвержденном первым проректором ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» д.т.н., профессором, член-корреспондентом РАН Сергеевым Виталием Владимировичем, указала, что рассматриваемая диссертация оценивается только положительно. По мнению ведущей организации, диссертационное исследование по актуальности, научной

новизне, практической значимости и уровню проведенных исследований соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями), а её автор, Максумова Абай Маликовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Работа Максумовой А.М. посвящена синтезу методом молекулярного наслаивания (МН) оксидных пленок молибдена, двухкомпонентных титан-молибден и алюминий-молибден оксидных покрытий, а также комплексному физико-химическому исследованию состава и строения полученных образцов с привлечением квантово-химических подходов и контролем “in situ” с применением кварцевых микровесов изменения массы образцов в процессе формирования нанослоев.

Результаты диссертации Максумовой А.М. могут быть использованы для оптимизации технологических режимов процесса МН применительно к созданию электродных материалов литий-ионных аккумуляторов, устройств фотодетектирования, автоэмиссионных устройств, газовых сенсоров, катализаторов и фотокатализаторов, твердофазных электролитов. С диссертацией целесообразно ознакомить следующие организации: 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, Институт химии и химической технологии СО РАН.

Соискатель имеет 33 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации опубликовано 15 работ, из них 5 статей в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных (*Web of Science*, *Scopus*, *Springer*) и входящих в перечень рецензируемых журналов по списку ВАК РФ, 8 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях, 1 глава в монографии, 1 патент на изобретение. Вклад автора заключается в планировании и проведении всех основных экспериментов, представленных в работе: синтез методом МН оксидных пленок на кремниевых подложках, контроль процесса МН “in situ” с применением кварцевых микровесов, физико-химические исследования полученных оксидных пленок, интерпретация и обработка полученных результатов.

Опубликованные материалы (статьи, тезисы докладов, патент, главы в монографиях) в достаточной степени отражают содержание исследований, проведенных при выполнении диссертационной работы. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы автора по теме диссертации:

1. Максумова, А.М. Атомно-слоевое осаждение алюминий-молибденовых оксидных пленок с использованием триметилалюминия, оксотетрахлорида молибдена и воды / А.М. Максумова, И.С. Бодалев, С.И. Сулейманов, Н. М-Р. Алиханов, И.М. Абдулагатов, М.Х. Рабаданов, А.И. Абдулагатов // Неорганические материалы. – 2023. – Т. 59. - № 4. – С. 384-393.

2. Максумова, А.М. Исследование процесса атомно-слоевого осаждения оксида молибдена и титан-молибденовых оксидных пленок методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания / А. М. Максумова, И. М. Абдулагатов, Д. К. Палчаев, М. Х. Рабаданов, А. И. Абдулагатов // Журнал Физической Химии. - 2022. - Т. 96. - № 10. - С. 1490-1498.

3. Абдулагатов, А.И. Получение неорганических и гибридных нанопленок с заданными свойствами для различных областей применения методами атомно- и молекулярно-слоевого осаждения / А. И. Абдулагатов, Кр. Н. Ашурбекова, Р. Р. Амашаев, А. М. Максумова, М. Х. Рабаданов, Д. К. Палчаев, И. М. Абдулагатов // Нанотехнологии и перспективные наноматериалы: Монография / Отв. ред. М.Х.Рабаданов.– Махачкала: Дагестанский ГУ, 2019.– С.80-117.– ISBN 978-5-9913-0191-6.

4. Патент RU 2802043 C1. МПК В82У99/00; В82В1/00; С01G23/047. Способ получения нанопленок диоксида титана, легированного молибденом, с использованием технологии атомно-слоевого осаждения / А.М. Максумова, И.М. Максумова, И.М. Абдулагатов, А.И. Абдулагатов. - № 2022134785, заяв. 28.12.2022, опубл. 22.08.2023 // Изобретения. Полезные модели. – 2023 - № 24. - 12 с.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от:

1. Коштыла Юрия Михайловича, кандидата химических наук, главного менеджера ООО «Норникель спутник».

2. Назарова Дениса Васильевича, кандидата химических наук, инженера ресурсного центра «Инновационные технологии композитных наноматериалов» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

3. Князева Андрея Александровича, доктора химических наук, профессора кафедры физической и коллоидной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

4. Агафонова Александра Викторовича, доктора химических наук, заведующего лабораторией химии гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова» Российской Академии наук.

5. Амбарцумова Михаила Георгиевича, кандидата технических наук, ведущего научного сотрудника научно-исследовательской лаборатории технологии тонких пленок и наногетероструктур научно-лабораторного комплекса чистых зон Физико-технического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Северо-Кавказский федеральный университет».

6. Мокрушина Артема Сергеевича, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова» Российской академии наук.

7. Лебедева Михаила Сергеевича, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории функциональных пленок и покрытий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт неорганической химии им. А. В. Николаева» Сибирского отделения Российской академии наук.

8. Кольцова Юрия Станиславовича, кандидата химических наук, председателя Совета директоров группы компаний «НИКОЛЬ», первого заместителя генерального директора АО «СКТБ Кольцова».

9. Маркеева Андрея Михайловича, доктора технических наук, ведущего научного сотрудника Центра коллективного пользования уникальным научным оборудованием в области нанотехнологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)».

10. Смирнова Сергея Александровича, кандидата химических наук, заведующего кафедрой технологии приборов и материалов электронной техники Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет".

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа выполнена по актуальной тематике, обладает научной новизной и практической значимостью, в автореферате полностью отражена суть исследования, осуществлены синтез и исследование полученных соединений, проведен глубокий научный анализ полученных результатов, предложены и обоснованы новые технические решения, автор работы заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата химических наук.

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

1) Последняя строка страницы 8, первый абзац страницы 9: из приведенного описания процесса нельзя сделать вывод проводилось ли удаление избытка низкомолекулярных реагентов после их напуска и реакции с подложкой.

2) В автореферате не удалось найти результаты исследований, относящихся к пленкам, полученным при температуре 115 °С.

3) Не удалось найти расшифровку аббревиатуры ХОГФ, вероятно, химическое осаждение из газовой фазы.

4) Приведены данные по увеличению средней толщины за цикл, однако, толщины пленок не обозначены.

5) После предложения, находящегося в конце второго абзаца, страницы 11: «Такой тип роста МН пленок ранее характеризировали как поверхностно-стимулированный», необходимо поставить ссылку на литературу.

6) На странице 15 при описании результатов не указаны ни энергия, ни время травления ионами аргона.

7) Страница 10, количество образующихся связей между подложкой и реагирующей с ней хлорсодержащей молекулой, вероятно, зависит от концентрации гидроксильных групп на поверхности. Какая концентрация гидроксильных групп выбрана при расчётах, результаты которых описаны в начале 10-й страницы?

8) Страница 12, последний абзац: чем обусловлено присутствие алюминия (около 4 ат. %) в обеих пленках “1Ti1MoO” и “1Ti7MoO”?

9) Сложные оксидные системы были синтезированы с использованием только двух соотношений напуска металлосодержащих реагентов (1:1 и 1:7). Из автореферата не ясно, на основании каких предпосылок были выбраны эти соотношения и почему ограничились только двумя?

10) В автореферате указано, что в процессе МН с использованием MoO_2Cl_2 и H_2O не удастся добиться воспроизводимого и линейного роста MoO_3 . Кроме того при использовании данного реагента наблюдается непрерывный прирост массы.

Очевидно, что температуры синтеза недостаточно для разложения этого реагента. Каковы возможные причины такой особенности роста?

11) Для большинства описанных в автореферате образцов отсутствуют данные о такой важной величине как толщина пленок. К сожалению, без этих данных тяжело оценить ряд других представленных характеристик, в особенности их шероховатость.

12) В положениях, выносимых на защиту, и заключении представлены только результаты работы, но отсутствуют четко сформулированные выводы.

13) На стр. 3, 9, 11, 15 и 17 сообщается о «самоограничивающихся» химических процессах, при этом не раскрываются критерии соотнесения тех или иных процессов к «самоограниченным». Кроме того, хотелось бы в автореферате увидеть информацию о длительностях циклов МН выращиваемых пленок.

14) По какой причине в качестве затравочного слоя выбран оксид алюминия? Какова разница степеней гидроксированности подложки с затравочным алюминийоксидным слоем и без него?

15) Метод атомно-слоевого осаждения отличается тем, что позволяет формировать высокоупорядоченные стехиометрические окристаллизованные тонкие пленки. Судя по автореферату, пленки в работе получаются нестехиометрическими и аморфными. С чем автор связывает данный результат? Может ли повлиять присутствие гидроксоформ гидролизующихся прекурсоров на структуру пленок?

16) Чем обусловлен выбор температурного диапазона 115-180 °С и его крайних значений для проведения всех экспериментов по синтезу оксидных пленок? В частности, на стр. 9 в третьем абзаце сообщается: «При 150 °С и 180 °С наблюдали линейный рост пленки с количеством МН циклов...». При этом не совсем понятно был ли определен температурный диапазон реализации роста оксидных покрытий в режиме самоограничения?

17) На страницах 9 (третий абзац), 11 (четвертый абзац), 15 (первый абзац) для случаев синтеза различных оксидных покрытий сообщается: «Поверхностные реакции имели самоограничивающийся характер». Из представленных в тексте автореферата данных не понятно, проводились ли эксперименты, направленные на установление оптимальных длительностей подачи прекурсоров, при которых протекали полные химические превращения исходных реагентов в материал пленок, а также реализовывался режим самоограниченного роста?

18) На рисунках 1а, 5а и 5б в случае синтеза покрытий MoO_3 и $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ заметно снижение массы в течение длительности последующей продувки до стадии подачи второго прекурсора, в то же время на рисунке 6 для случая синтеза пленок

$\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ наблюдалось сохранение величины массы на протяжении практически всего времени цикла. С чем связано это обстоятельство?

19) На странице 12 в третьем абзаце сообщается: «Присутствие примесей углерода обусловлено загрязнением поверхности образцов при контакте с воздухом в промежутке между МН и РФЭС анализом». Согласно данным РФЭС анализа, были получены большие величины содержания примесей углерода. Так, в покрытиях $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ концентрация углерода составляла ~ 20 ат.% (страница 12), а для $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ порядка $\sim 25.74\text{--}31.32$ ат.% (страница 15). При этом увеличение концентрации углерода в $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ по сравнению с $\text{Ti}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, очевидно, связано с использованием металлоорганического прекурсора ТМА. В связи с этим, для более детального определения природы примесей углерода, хотелось бы увидеть результаты элементного анализа эталонных подложек кремния без покрытий.

20) В тексте автореферата присутствуют стилистические и синтаксические ошибки.

21) Все полученные в данной работе пленки имеют аморфную структуру. Можно ли с использованием метода МН получить кристаллические пленки данных составов, например, увеличив температуру синтеза или изменив другие технологические параметры? Проводились ли подобные эксперименты?

22) Какую основную область применения полученных пленок видит автор данной работы? С учетом того, что пленки имеют аморфную структуру, что несколько ограничивает их потенциальное использование в некоторых областях, перечисленных в вводной части автореферата?

23) По всему тексту для обозначения величины прироста толщины за 1 реакционный цикл МН используется термин «постоянная роста». Но применение этого термина не выглядит корректным. Дело в том, что в исследуемых процессах количество прирастающего за 1 цикл материала непрерывно изменяется. В зависимости от места цикла в суперцикле. На каком-то этапе процесс является поверхностно-стимулированным, а затем становится ингибированным и затухающим. Соответственно, постоянная не является постоянной. Может, следует пересмотреть терминологию, даже если она является устоявшейся?

24) На стр. 12 значительное увеличение массы после $\text{MoOCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ субцикла объясняется существенным увеличением реакционноспособных групп после $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ субцикла, тогда как на схеме на стр.11 количество функциональных групп до и после $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ субцикла одинаково. Кроме того, сравнение производится с

процессом, реализуемом на затравочном слое оксида алюминия без указания по подготовке поверхности подложки, на которой реализовался суперцикл.

25) На стр.11, 13 приведены данные по шероховатости сформированных молибден-оксидных пленок. Из материала автореферата не понятно насколько этот параметр является характеристикой самой пленки, т.к. не приведены данные по шероховатости исходной подложки и подслоя оксида алюминия.

26) В разделе «Теоретическая и практическая значимость работы» указана возможность применения пленок в литий-ионных аккумуляторах, в устройствах фотодетектирования, катализаторах и т.д. К сожалению, в работе отсутствуют данные по функциональным характеристикам пленок, определяющим возможности применения в вышеозначенных изделиях и преимущество предложенного в работе метода получения молибденсодержащих пленок над используемыми в настоящее время. Так же из данных автореферата непонятно смысловое, с точки зрения практической значимости, введение в состав пленок оксида титана и оксида алюминия.

27) Поверхностное окисление MoO_x и $\text{Al}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ во внешней атмосфере может оказывать влияние на РФЭС данные о полученной в процессе МН степени окисления металлов. Возможно, одинаковое время выдержки образцов на атмосфере могло бы помочь, тогда действительно можно качественно сравнивать образцы между собой.

28) В чем причина неэффективности использованного MoO_2Cl_2 для МН оксида молибдена?

29) В работе пленки сложных оксидов получены с использованием подхода суперциклов. Есть ли возможность получения многослойных $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ пленок

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их известностью своими достижениями в данной отрасли науки, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью объективно оценить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны процессы получения оксидных пленок молибдена, смешанных титан-молибденовых и алюминий-молибденовых оксидных нанопокровов методом молекулярного напыления в диапазоне температур 115-180 °С с использованием оксотетрахлорида молибдена(VI), диоксидхлорида молибдена(VI), тетрахлорида титана, триметилалюминия и воды в качестве реагентов;

предложены и обоснованы, с привлечением квантово-химического моделирования и данных по контролю изменения массы образцов в процессе синтеза в режиме «in situ» с применением кварцевых микровесов, схемы химических реакций, протекающих на поверхности подложки в процессе молекулярного наплаивания оксидных слоев молибдена с использованием оксотетрахлорида молибдена(VI) и воды;

доказана линейная зависимость увеличения толщины наращиваемых оксидных пленок с возрастанием числа циклов молекулярного наплаивания.

новые понятия, термины, измененные трактовки старых понятий не введены.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана обоснованность предложенных подходов и схем протекающих поверхностных реакций при синтезе оксидных слоев молибдена, титан-молибденовых и алюминий-молибденовых оксидных пленок методом молекулярного наплаивания;

применительно к проблематике диссертации результативно использованы для идентификации синтезированных образцов комплекс таких методов, как контроль изменения массы образцов в процессе синтеза с применением кварцевых микровесов; квантово-химическое моделирование на основе неэмпирического метода теории функционала плотности PBE/DFT с функциональным базисом def2-TZVP для прогнозирования состава и строения формирующихся оксидных структур; рентгеновская рефлектометрия для получения информации о толщине, плотности и среднеквадратичной шероховатости полученных пленок; рентгенодифракционный анализ для определения структуры пленок; спектроскопическая эллипсометрия для определения толщины полученных пленок; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия для определения элементного состава пленок; атомно-силовая микроскопия для оценки морфологии поверхности полученных покрытий;

изложены и обоснованы режимы синтеза методом молекулярного наплаивания в диапазоне температур 115-180 °C смешанных титан-молибденовых и алюминий-молибденовых оксидных пленок с разным соотношением титана (алюминия) и молибдена в поверхностных структурах;

установлены закономерности формирования смешанных титан-молибденовых и алюминий-молибденовых оксидных пленок в процессе молекулярного наплаивания, связанные с химической стойкостью слоев к воздействию паров тетрахлорида титана и окислительно-восстановительными взаимодействиями триметилалюминия с поверхностными структурами;

показаны перспективы применения в качестве одного из реагентов для получения методом молекулярного наслаивания на поверхности образцов полупроводникового кремния Si(100) с тонким алюминийоксидным слоем в диапазоне температур 115-180 °С смешанных титан-молибденовых и алюминий-молибденовых оксидных пленок диоксидхлорида молибдена(VI);

изучен процесс молекулярного наслаивания оксидного слоя молибдена с использованием паров оксотетрахлорида молибдена(VI) и воды на кремниевой подложке с предварительно нанесенным на ее поверхность алюминийоксидным слоем.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны лабораторные процессы синтеза на поверхности кремниевых подложек с алюминийоксидным слоем методом молекулярного наслаивания молибден(VI)оксидных, смешанных титан-молибден- и алюминий-молибден-оксидных пленок с заданными соотношениями элементов в слое, которые могут быть использованы в дальнейшем при масштабировании процесса МН;

определены значения прироста масс и постоянной роста за один цикл МН, значения плотности и среднеквадратичной шероховатости поверхности полученных образцов;

установлены предпочтительные режимы и программы синтеза воспроизводимых по составу и строению поверхностных целевых оксидных структур с учетом возможных побочных процессов;

созданы методом молекулярного наслаивания и охарактеризованы с применением современных методов исследования экспериментальные образцы оксидных нанопокровов заданного состава и строения на поверхности полупроводниковых кремниевых пластин с алюминийоксидным слоем с использованием в качестве реагентов паров MoOCl_4 , MoO_2Cl_2 , TiCl_4 , $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ и H_2O .

представлены экспериментальные данные по синтезу и исследованию состава и строения твердофазных композиционных систем на основе кремниевых полупроводниковых пластин с оксидным слоем алюминия, на поверхности которых сформированы методом молекулярного наслаивания оксидные слои молибдена(VI), в том числе, в сочетании с титаном(IV) или алюминием(III); полученные результаты могут быть основой для создания новых материалов различного функционального назначения.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность результатов исследования обеспечена применением современных аналитических и физико-химических методов для идентификации полученных образцов, стандартной измерительной аппаратуры, воспроизводимостью полученных результатов и их непротиворечивостью с данными из литературных источников;

теория основана на достоверных и проверяемых данных, соответствует современным представлениям о возможностях синтеза нанопокровов методом молекулярного наслаивания и согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;

идеи базируются на критическом анализе отечественных и зарубежных литературных данных по тематике исследования, учете и обобщении опыта получения тонких пленок оксидов молибдена, алюминия и титана на разных подложках;

использованы известные подходы и соответствующие решаемым задачам методы обработки и анализа экспериментальных результатов;

установлено качественное и количественное соответствие авторских результатов с данными ранее проведенных исследований по методам получения элементоксидных поверхностных структур методом молекулярного наслаивания, представленными в независимых источниках по данной тематике;

использованы современные методики сбора и анализа информации в выбранном направлении исследований, методы анализа и стандартизованные методики, такие как контроль изменения массы вещества с применением кварцевых микровесов, рентгеновская рефлектометрия (РР), рентгенодифракционный анализ (РДА), рентгеновская фотоэлектронная микроскопия (РФЭС), спектроскопическая эллипсометрия (СЭ), квантово-химическое моделирование (DFT), атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной литературы по теме диссертации; непосредственном участии в планировании, постановке цели и задач, разработке методологии исследования, получении материалов методом молекулярного наслаивания и их идентификации, анализе и интерпретации всех экспериментальных данных. Основная синтетическая и аналитическая часть исследований проведена лично автором. Участие коллег автора в исследованиях, приведенных в данной диссертации, отражено в виде их соавторства в опубликованных статьях. Вклад автора является основным на всех этапах работы.

Результаты, выносимые на защиту и составляющие научную новизну работы, получены автором диссертации лично.

В ходе защиты диссертации были заданы следующие вопросы:

1. На каких подложках Вы выращивали свои слои?
2. На слайде 16 Вы говорите, что не происходит роста с использованием диоксидхлорида молибдена (VI) и воды?
3. Вы предварительно на подложку еще наносили оксид алюминия?
4. Покажите 20 и 21 слайды. В 20 слайде у Вас цикл 1:1. У Вас травления хлоридом титана оксида молибдена, который был получен на предыдущем цикле, не происходит? А когда Вы делаете 1:7 (следующий слайд), то у Вас очень активно происходит травление. Правильно я Вас понимаю?
5. На 25 слайде Вы сказали, что наблюдаете молибден в состоянии окисления +5. То есть произошел окислительно-восстановительный процесс. Молибден восстановился, а что окислилось?
6. У меня первый вопрос по актуальности. Те свойства, которые Вы приписываете этим соединениям все-таки связаны с кристаллическими структурами. А у Вас вещества аморфные. Насколько можно сопоставлять свойства кристаллического полупроводника с аморфным? Обычно говорят, что он переходит в диэлектрическое состояние, хотя это не совсем может быть справедливо при таких составах. Что Вы скажете по этому поводу? Есть какие-то уже известные результаты, что при аморфинизации этих соединений у Вас сохраняются полезные свойства?
7. Вы выносите на защиту пункты, которые начинаются с результатов. Не могли бы Вы по каждому пункту сформулировать наиболее яркий результат, который представляет наибольший интерес.
8. Какие-то реальные свойства эксплуатационные (физические или оптические) были ли получены для этих объектов или только те свойства, которые необходимы для описания процесса синтеза?
9. В задачах диссертации у Вас сказано, что одной из задач является уточнение механизма процесса МН с использованием квантово-химического моделирования. Что установлено нового в части механизма?
10. У Вас на схемах МН приведено «повтор n раз», как узнать сколько раз?
11. То есть Вы каждый раз останавливаете процесс и выясняете толщину пленки?
12. Не хотелось ли Вам на основании предложенного Вами механизма вычислить параметр n?

13. На слайде 34 у Вас приведена плотность, расчетная плотность и шероховатость. Что Вы имеете в виду под расчетной плотностью и шероховатостью? Каким образом Вы определяли шероховатость? И насколько эта шероховатость связана с шероховатостью подложки?

14. Вы в автореферате привели возможные применения полученных пленок от литий-ионных аккумуляторов до катализаторов. Хотя какие-то свойства синтезированных пленок Вы изучили?

15. Вы синтезируете пленки на кремниевой подложке, но не с естественным оксидом кремния, а фактически на алюминийоксидном слое. Насколько корректно говорить о том, что Ваша подложка кремниевая? У Вас фактически подложка с алюминийоксидным слоем для того, чтобы можно было сравнивать данные с тем, что вы получаете весовым методом.

16. Вы сравнивали затравочные алюминийоксидные слои на Вашем КПМ датчике и на кремниевой пластине? Почему Вы считаете, что у Вас абсолютно одинаковые свойства и толщина?

17. Чем Вы объясняете, что у Вас с использованием диоксидхлорида молибдена наблюдается непрерывный рост?

18. Что такое постоянная роста $0.15 \text{ \AA}$? Почему постоянная роста меньше $1 \text{ \AA}$ за цикл и с чем это связано? То есть у Вас монослой не образуется?

19. Как Вы характеризовали состояние Вашей подложки? Как Вы описывали свою подложку?

Соискатель Максумова А.М. подробно и аргументированно ответила на задаваемые ей вопросы.

1. Я выращивала эти слои на кремниевых подложках с естественным оксидом кремния.

2. Да. Данная комбинация реагентов оказалась неэффективной в процессах МН.

3. Да. На подложку наносили затравочный слой оксида алюминия, а после начинали процесс МН оксида молибдена.

4. Не совсем. Уменьшение массы наблюдается и в случае соотношения 1:1 при дозировании хлорида титана в реакционную камеру, уменьшение массы есть как с использованием MoOCl_4 , так и с MoO_2Cl_2 . В случае соотношения 1:7 потеря массы ярко выраженная: чем больше субциклов оксида молибдена, тем больше наблюдается травление.

5. Мы предполагаем, что происходит перенос электронной плотности с оксогруппы на молибден, вследствие образования ковалентной связи между

неподеленной электронной парой атома кислорода в молекуле MoOCl_4 с вакантными d-орбиталями атомов титана. Из литературных источников это довольно известный процесс, когда происходит такой переход и наблюдаются восстановительные процессы.

6. Известно, что молибденоксидные материалы в аморфном состоянии могут быть использованы в качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. То, что полученные пленки аморфные не является препятствием для их использования, потому что эти пленки можно окристаллизовать путем отжига при температурах 500-600 °С. Мы этого не делали, но планируем в дальнейшем эти исследования.

7. Я старалась это сделать в слайдах с выводами после каждого пункта с результатами исследований. По первому положению с использованием MoOCl_4 и H_2O , во-первых, мы установили, что эту пленку можно воспроизводимо получить на поверхности кремниевой подложки. Ранее в работах существовали данные о том, что отсутствует рост на кремниевой подложке. То есть мы наблюдаем рост оксида молибдена на нанесенном алюминийоксидном слое. Мы определили постоянную роста, плотность, среднеквадратичную шероховатость, то есть пленки получены и материал охарактеризован. Что касается положения о возможности синтеза с MoO_2Cl_2 , то он ранее в литературе не использован в качестве возможного реагента при молекулярном наслаивании. Мы же с помощью кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания показали, что с его использованием не удастся добиться линейного воспроизводимого МН роста оксида молибдена. Что касается следующего положения по МН титан-молибденовых оксидных пленок с использованием TiCl_4 , MoOCl_4 или MoO_2Cl_2 и воды, то, во-первых, мы выяснили, что можно получить эти пленки – это самый основной результат. Второе – это то, что наблюдаются процессы травления, то есть это было не совсем очевидно для нас изначально и то, что молибден в пленках находится не только в степени окисления +6, но и +5. Что касается алюминий-молибденовых оксидных пленок, там мы выяснили, что можно получить их с использованием триметилалюминия, MoOCl_4 или MoO_2Cl_2 и воды, а также выяснили, что наблюдаются процессы травления, то есть содержание молибдена ниже ожидаемого значения, но превалируют в реакционной системе окислительно-восстановительные процессы, а именно восстановление молибдена и это тоже было не очевидно, потому что в литературе не так много сведений об этих процессах и мы пытались понять, как эти процессы осуществляются.

8. В целом, именно, эта работа была посвящена синтезу. Мы здесь не привели эти данные, но, в целом, некоторые из этих пленок, например, титан-молибденовые оксидные пленки проявляют антибактериальные свойства и мы исследуем их, также исследовали их при фотокатализе для процессов разложения органических красителей, то есть мы не привели эти уже полученные данные, но в дальнейшем мы будем работать над этим.

9. Квантово-химические расчеты мы начинали с процесса оптимизации подложки, где использовали кластерный подход и отработывали модель подложки, наиболее отвечающей поверхности аморфного оксида кремния. Затем на этой же подложке мы определяли, каким образом термодинамически выгодно присоединение MoOCl_4 , то есть мы рассматривали монодентатное, бидентатное и тридентатное присоединение. Затем, когда мы определили, что термодинамически ни первая реакция, когда присоединяется MoOCl_4 к поверхности, ни реакция гидролиза, где $-\text{Cl}$ группы меняются на $-\text{OH}$, термодинамически невыгодны, мы пришли к заключению, что молибденсодержащие структуры соединены кислородными мостиками и наблюдается монодентатное присоединение MoOCl_4 к поверхности. Эти реакции оказались термодинамически выгодны.

10. Это зависит от постоянной роста и требуемой толщины пленки.

11. Нет. Мы один раз определяем постоянную роста и понимаем, что за один цикл наращивается «слой» толщиной $\sim 0.2 \text{ \AA}$. Исходя из этого, задаем проведение необходимого количества циклов. МН.

12. Дело в том, что постоянная роста – это условная величина, которая показывает, сколько материала прибавляется к поверхности за один цикл. Я согласна с тем, что это нужно было выразить явным образом на слайдах.

13. Плотность мы измеряли методом рентгеновской рефлектометрии путем уточнения отдельных параметров модели в зависимости от состава образца. Расчетную плотность вычислили с использованием данных состава пленок, определенных методом РФЭС, для алюминий-молибденовых оксидных пленок, к примеру, с использованием мольных долей молибдена и алюминия в пленках, и плотностей пленок оксидов молибдена (3.9 г/см^3) и алюминия (3.0 г/см^3). И соответственно, получили значение среднее между этими плотностями. Затем мы соотносим экспериментальное значение с расчетным и в идеале эти значения должны быть близки друг к другу. Среднеквадратичную шероховатость определяли методом рентгеновской рефлектометрии. Шероховатость кремниевой подложки с затравочным алюминийоксидным слоем толщиной примерно $50 \text{ \AA}$ составляла в диапазоне $5\text{-}6 \text{ \AA}$.

14. Мы работаем в данном направлении, но в рамках этой работы не представили некоторые полученные данные.

15. В работе я старалась часто указывать, что это кремниевая подложка с затравочным алюминийоксидным слоем. Возможно, в процессе доклада я не совсем корректно выразила это.

16. Экспериментально мы это не сравнивали, но из литературных данных можно известно, что независимо от подложки нуклеационный период для оксида алюминия с использованием ТМА и воды составляет примерно 20 циклов, затем формируется монослой и дальше постоянная роста устанавливается на уровне примерно 1 Å/цикл.

17. Первое – это точно не рост оксида молибдена по механизму МН путем замещения хлор-лигандов на гидроксильные группы. И второе, что мы можем сказать, это могут быть признаки химического осаждения из газовой фазы и, возможно, это связано с тем, что оксогруппа на молибдене может способствовать определенным реакциям, обуславливающим непрерывный рост. Мы еще исследуем эти процессы, пока сложно точно сказать о причинах такого поведения реакционной системы.

18. При МН оксида молибдена наблюдается низкое значение постоянной роста за один цикл из-за неполного заполнения поверхности. В рассматриваемых условиях процесс МН проходит в субмонослойном режиме, когда за цикл к поверхности присоединяется менее одного монослоя. Это известные в литературе процессы. Например, в процессе МН оксида титана с использованием тетрахлорида титана и воды также наблюдается постоянная роста менее 1 Å/цикл и это также рост, происходящий в субмонослойном режиме. Возможно, я пропустила этот момент в процессе доклада и не акцентировала внимание на этом, но в диссертации я отмечала, что это рост, происходящий в субмонослойном режиме. Это может быть связано с низкой реакционной способностью реагентов и со стерическими затруднениями.

19. Поскольку мы на кремниевую подложку наносили оксид алюминия толщиной примерно 50 Å при тех же условиях, что и получаемая пленка, а затем на этой же подложке без вынесения ее на воздух проводили процесс МН получаемых пленок. Дополнительно кремниевую подложку с алюминийоксидным слоем исследовали методом спектроскопической эллипсометрии для определения толщины нанесенного слоя и атомно-силовой микроскопии для определения среднеквадратичной шероховатости. Толщина алюминийоксидного слоя составляла ~ 50 Å, а среднеквадратичная шероховатость в пределах 4-5 Å.

Диссертация Максумовой Абай Маликовны представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с последующими изменениями).

На заседании 20 февраля 2024 года диссертационный совет принял решение: за новые научно обоснованные разработки в области твердофазного материаловедения, связанные с применением метода молекулярного наслаивания для получения тонких оксидных пленок молибдена, смешанных титан-молибденовых и алюминий-молибденовых оксидных покрытий, имеющих существенное значение для развития работ по созданию новых функциональных материалов в Российской Федерации, перспективных для использования в электронике, энергетике, медицине, присудить Максумовой А. М. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, участвовавших в заседании, из них 7 докторов химических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 19, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета

Ученый секретарь

диссертационного совета



Малыгин Анатолий Алексеевич

Малков Анатолий Алексеевич

20 февраля 2024 года