

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе ФГАОУ ВО

«Национальный исследовательский

Томский государственный университет

профессор, д.ф.-м. наук

И.В. Ивонин

«27» февраля 2015 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Ермаковой Евгении Николаевны
«Плазмохимический синтез тонких слоев карбонитрида кремния из паров кремнийорганических соединений», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности:

02.00.04 – физическая химия

Актуальность диссертации

В настоящее время в условиях научно-технического прогресса одним из основных критериев конкурентоспособности экономики страны является уровень развития высокотехнологичных производств, таких как микроэлектроника, современная светотехника, оптика, фотоника, нанопромышленность, солнечная энергетика. Важной задачей и одним из приоритетных направлений является создание новых материалов с широким комплексом функциональных свойств. В этом плане перспективными функциональными материалами являются пленки карбонитрида кремния, которые благодаря сочетанию в них свойств как нитридов углерода и кремния, так и карбида кремния, высоким значением прозрачности в видимой и инфракрасной областях спектра, химической инертности и низким значениям диэлектрической проницаемости, являются перспективными материалами для создания оптически прозрачных защитных покрытий солнечных батарей и диффузионных барьеров.

Широкому распространению карбонитрида кремния в тонкопленочном состоянии в настоящее время препятствуют технологические трудности получения пленок с заданным составом и структурой, которые являются основными параметрами оказывающими влияние на функциональные свойства синтезируемых материалов. В диссертационной работе Ермаковой Е.Н. отмечается, что осуществление контроля за химическим строением и составом пленок возможно при их химическом осаждении из газовой фазы с плазмостимулированием при использовании в качестве



предшественников кремнийорганических соединений. Данный метод при корректном выборе условий синтеза и соединений предшественника позволяет получать покрытия заданного состава с высокой адгезией на подложках сложных форм, достигая высоких скоростей роста пленок. Исследованные диссертантом свойства некоторых летучих кремнийорганических предшественников и влияние их типа и условий синтеза на функциональные свойства пленок карбонитрида кремния представляют значительный интерес как в теоретическом плане, являясь основой для установления физико-химических закономерностей процессов формирования материалов в тонкопленочном состоянии из газовой фазы, так и в практическом плане, являясь основой для разработки технологии получения многофункциональных пленок и расширение областей их применения. Поэтому, можно констатировать, что диссертационная работа Ермаковой Е.Н. является актуальной и важной в научном и практическом плане для физической химии.

Анализ содержания диссертации

Диссертация Ермаковой Е.Н. состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы из 291 наименования и одного приложения. Работа изложена на 159 страницах, включая 17 таблиц и 74 рисунка.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, представлены цель, задачи, научная новизна и практическая значимость работы и отражен личный вклад автора.

Первая глава диссертации посвящена анализу значительного числа современных публикаций российских и зарубежных ученых, посвященных получению и изучению свойств пленок карбонитрида кремния, который позволил определить основные достоинства, недостатки и проблемы существующих методов синтеза, в том числе химического метода синтеза из газовой фазы с плазмостимулированием. Сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе подробно описаны методы и методики получения и исследования структуры, состава и функциональных свойств пленок карбонитрида кремния и свойств исходных кремнийорганических соединений.

Третья глава посвящена обсуждению полученных в работе результатов. Детально исследованы летучесть и давление насыщенного пара от температуры исходных кремнийорганических соединений. Проведено термодинамическое моделирование процессов осаждения кристаллических фаз в пленках карбонитрида кремния, которое позволило оценить граничные условия их осаждения. Установлено влияние типа соединения

предшественника, условий процесса плазмостимулированного химического осаждения на твердость, диэлектрическую проницаемость и оптические свойства (показатель преломления, коэффициент пропускания, ширина запрещенной зоны) пленок карбонитрида кремния. Определена стабильность данных характеристик и элементного состава пленок во времени, что является важным для успешного их применения в качестве защитных покрытий солнечных элементов и диффузионных барьеров в микроэлектронике.

Научная новизна работы

В работе впервые для кремнийорганических соединений - бис(триметилсилил)этиламина (БТМСЭА); бис(триметилсилил)фениламина (БТМСФА) и триметилфенил-силана (ТМФС) измерены зависимость насыщенного пара от температуры и рассчитаны энтальпия и энтропия процессов испарения веществ. Установлено, что на летучесть соединений в большей степени оказывает влияние их строение, а не молекулярная масса.

Методом термодинамического моделирования определены границы образования в системе Si-C-N-H фаз комплексов состава SiC + C / Si₃N₄ + SiC + C / Si₃N₄ + C в координатах P-T в зависимости от используемого предшественника и состава газовой смеси. Установлено, что к образованию трех фаз комплексов приводит введение в газовую смесь аммиака.

В работе установлено, что на функциональные свойства пленок карбонитрида кремния оказывают влияние строения молекулы соединения-предшественника, условий осаждения и состав полученных пленок. Так, автором работы определено, что увеличение температуры осаждения с 300 до 750 °C способствует формированию пленок свободных от водородсодержащих групп. Установлено, что полимероподобные пленки состава Si_{0,05-0,2}C_{0,6-0,8}N_{0,1-0,2}:H и Si_{0,05-0,1}C_{0,9-0,95}:H характеризуются низкими значениями диэлектрической проницаемости (~2,9) и пористости (1-3 %), тогда как пленки состава Si_{0,05-0,1}C_{0,9-0,95}:H (Si_{0,05-0,2}C_{0,6-0,8}N_{0,1-0,2}:H) имеют низкое значение коэффициента преломления менее 1,6 и прозрачны в видимой и близкой инфракрасной областях спектра.

Практическая значимость работы

К практической значимости данной работы следует отнести следующие результаты. Дополнены справочные данные о летучести и термодинамических характеристиках процессов испарения кремнийорганических соединений (БТМСЭА, БТМСФА и ТМФС) которые могут быть в дальнейшем использованы для разработки технологических процессов получения пленок карбонитрида кремния. Разработаны условия синтеза стехиометрических оптически прозрачных (коэффициент

пропускания $>90\%$) и твердых (твердость 21 ГПа) пленок SiCN, которые могут быть рекомендованы в качестве защитных покрытий для солнечных элементов. Разработана методика синтеза пленок переменного состава $\text{Si}_{0,05-0,2}\text{C}_{0,6-0,8}\text{N}_{0,1-0,2}:\text{H}$ и $\text{Si}_{0,05-0,1}\text{C}_{0,9-0,95}:\text{H}$, с низкими значениями диэлектрической проницаемости ($\sim 2,9$) и пористости (1–3 %). Пленки рекомендованы в качестве барьеров, препятствующих диффузии меди в приборах микроэлектроники. Пленки состава $\text{Si}_{0,05-0,1}\text{C}_{0,9-0,95}:\text{H}$ ($\text{Si}_{0,05-0,2}\text{C}_{0,6-0,8}\text{N}_{0,1-0,2}:\text{H}$) с показателем преломления 1,3–1,6, что открывает перспективы их применения в устройствах фотоники.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в фундаментальных проектах и в прикладных работах таких организаций как: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова; Томский государственный университет; Томский политехнический университет; Новосибирский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и других ведущих ВУЗов и институтах РАН.

Достоверность результатов

Результаты диссертационной работы Ермаковой Е.Н. являются достоверными и обоснованными, так как они основаны на фундаментальных представлениях химической науки и получены с применением комплекса современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, которые осуществлялись на современном оборудовании. Сформулированные диссертантом научные положения, выводы и рекомендации по результатам работы согласуются с экспериментальными данными и не противоречат существующим теоретическим положениям.

Материалы диссертационной работы апробированы на международных и всероссийских конференциях. Основные результаты, полученные в диссертационной работе, опубликованы в 3 статьях, в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 13 материалах конференций и тезисов докладов.

Вопросы и замечания по работе

К работе имеются следующие замечания:

1. В научной новизне не указано, о каких зависимостях идет речь при изучении изменения давления насыщенного пара кремнийорганических соединений методом статической тензиметрии.
2. При изучении фазового состава смеси Si-C-N-H методом термодинамического моделирования автор использует термин «фазовые комплексы» (стр. 9 диссертации). В тексте экспериментальной части

работы, обсуждениях и выводах, а также в тексте автореферата нет пояснений, почему исследуемые фазы являются комплексами. Сам термин для изучаемых систем на наш взгляд вызывает сомнение.

3. Пункты, представленные в научной новизне работы больше соответствуют практической значимости:
 - Разработана процедура получения,
 - Разработана методика синтеза пленок.....,
 - Показана возможность получения пленок....
 - Что понимается автором под процедурой получения пленок, которая является научной новизной работы, и чем процедура отличается от методики?
4. Метод просвечивающей электронной спектроскопии не является достоверным методом, позволяющим определить тип структуры, кристалличность и состав (диссертационная работа стр. 33, 34).
5. При анализе ИК-спектров пленок, полученных при низких температурах, автор утверждает, что близость ИК-спектров вышеуказанных пленок со спектром исходного вещества БТМСЭА указывает на встраивание в структуру пленки отдельных фрагментов его предшественников (стр. 72). О какой пленке и структуре идет речь? Не свидетельствует ли это о получении соединения БТМСЭА в тонкопленочном состоянии на кремниевой подложке, которое при повышенных температурах разлагается?
6. Первый вывод сформулирован на наш взгляд некорректно, т.к. применяемые кремнийорганические соединения не новые соединения, а диссертант впервые их применил в качестве предшественника.
7. На наш взгляд встречаются неудачные слова и словосочетания: «характеризация..»(название главы 3.1); «газовых специй» (стр. 65 диссертации); «по принципу наличия связей»(стр. 131 диссертации).

Отмеченные замечания не снижают общее положительное впечатление о работе и не ставят под сомнения её основные выводы, теоретическую и практическую значимость.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат полностью отражает содержание и выводы диссертации.

Заключение

Работа Ермаковой Евгении Николаевны представляет собой законченное научное исследование, носит междисциплинарный характер и представляет интерес для специалистов в области физической химии, неорганического синтеза и современного материаловедения. Работа

содержит новые данные о свойствах некоторых кремнийорганических соединений и термодинамические характеристики процессов их испарения, которые дополнили имеющуюся справочную информацию в данной области исследований и являются теоретической базой для разработки новых способов получения карбонитрида кремния в тонкопленочном состоянии.

Диссертация Ермаковой Е.Н. «Плазмохимический синтез тонких слоев карбонитрида кремния из паров кремнийорганических соединений» является научно-квалификационной работой и соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842), а ее автор, Ермакова Евгения Николаевна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 «Физическая химия».

Отзыв ведущей организации подготовлен заведующим кафедрой неорганической химии, д.т.н., профессором Козиком Владимиром Васильевичем и доцентом Кузнецовой Светланой Анатольевной, рассмотрен и утвержден на научном семинаре заседания кафедры неорганической химии и Отдела «Новые материалы ЭиХП» ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (протокол № 12 от 25 февраля 2015 г.).

Председатель семинара, заведующий кафедрой
неорганической химии, химического факультета
Томского государственного университета,
профессор, д.т.н.



Козик В.В.

25.02.2015

Секретарь кафедры неорганической химии,
к.х.н., доцент



Мишенина Л.Н.

Адрес: 634050, г.Томск, прп.Ленина,36
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»

Тел.: 8(3822)529 578,
e-mail: iiv@phys.tsu.ru

