

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Плеханова Александра Георгиевича
“ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЛЕНОК ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО
ОКСИКАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ ИЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ В СМЕСЯХ С АЗОТОМ И КИСЛОРОДОМ”,
представленный на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Плеханова А. Г. лежит в русле исследований, направленных на поиск оптимальных методов и синтеза новых перспективных пленочных покрытий для современной оптики на основе оксикарбонитрида кремния и на исследование взаимосвязи между составом, структурой и свойствами этих покрытий. Основная цель работы состояла в установлении факторов, управляющих процессами синтеза при получении слоев с контролируемым составом, физико-химическими свойствами и функциональными характеристиками при проведении плазмохимического синтеза пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния из смеси кремнийорганических соединений с азотом и кислородом в широком диапазоне параметров процесса. Также в целях работы заявлено получение пленок на основе фаз системы Si-C-N-O-H с ранее не изученными составом и свойствами. При этом одной из центральных задач в работе объявлялось определение зависимости изменения функциональных характеристик пленок – электрофизических, оптических, механических от изменения химического состава и условий синтеза пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$. Заметим, что решение такого рода вопросов является одной из фундаментальных задач неорганической химии. Таким образом, можно констатировать, что диссертационная работа Плеханова А. Г. выполнена на стыке таких специальностей как физическая химия, неорганическая химия и физика твердого тела. Все это потребовало от соискателя степени проявления достойной компетентности в каждой из указанных областей.

Актуальность представленной работы является несомненной. Она определяется огромной практической важностью разработки новых материалов-изоляторов для современной полупроводниковой техники, а также фотолюминесцентных материалов. **Научная новизна** диссертационной работы также не вызывает сомнений. Впервые разработаны и проведены процессы получения методом PECVD тонких пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния из кремнийорганических веществ-предшественников: гексаметилдисилазана, симметричного тетраметилдисилазана и метилтрис-диэтиламино-силана в смесях с кислородом и азотом. **Практическая значимость работы** вытекает из того, что показана перспективность важнейших характеристик полученных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ для применения их в качестве защитных покрытий, например, в солнечной энергетике материалов, сочетающих высокую прозрачность со значениями твердости до 20,4 ГПа и модуля Юнга до 201,5 ГПа. При этом обнаружено, что пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ обладают светоизлучающими свойствами с максимумом полосы свечения

в спектрах фото-люминесценции на одной и той же длине волны 430 нм, делая возможным их применение в оптоэлектронике.

Вклад работы в развитие физической и неорганической (далеко не всегда значимый в диссертационных работах кандидатского уровня) в данном случае можно выделить совершенно отчетливо, поскольку получены новые знания о физико-химической природе превращений, происходящих при формировании пленки. На уровне конкретного объекта удалось рассмотреть “состав прекурсора – условия синтеза состав пленки – структура пленки – свойства покрытия”. При этом диссертационная работа содержит ряд “изюминок”, которые одновременно являются важнейшими результатами исследования. Например,

1. В исследуемых пленках обнаружено лишь малое содержание кислорода (на уровне примесного состава) – в то время, как в исходной газовой смеси доля O_2 была весьма высокой. С учетом этого факта автор полагает, что в смеси ГМДС+ O_2 , молекулярный кислород играет неактивную роль, близкую по роли к гелию, как к газу – носителю.

2. Для получения дополнительной информации о возможных реакциях, протекающих в ВЧ-плазме, проведено исследование ‘*in situ*’ химического состава газовой фазы в ходе горения плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии. (редкое и сложнейшее исследование!). Обнаружено, что спектры газовых смесей ГМДС+ O_2 , ГМДС+ N_2 , ТМДС+ N_2 , содержат малоинтенсивный пик азота N_2 и очень интенсивный пик атомарного водорода. Этот нетривиальный результат исследователь связывает с возможным разложением радикала CH_3^* с образованием – помимо этого атомарного водорода - углерода, который входит в пленку. В отличие от кислородных смесей, азотно-кислородные смеси проявляют себя при разложении интенсивным пиком CN, который может свидетельствовать об образовании в плазме летучего дициана $(CN)_2$, что приводит к сильному уменьшению содержания углеродных компонентов в газовой фазе и, соответственно, в пленках $SiC_xN_yO_z$.

3. Впервые установлено, что пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния являются нанокompозитными, в аморфной части которых распределены нанокристаллы, принадлежащие фазам $\alpha-Si_3N_4$, графиту и $\alpha-Si_{13-x}C_xN_4$.

Следует отметить использование целого комплекса разнообразных и самых современных методов исследования сформированных покрытий (состав определялся при помощи EDS, РФЭС и ИК-спектроскопии, структура, фазовый состав и морфология поверхности изучались с помощью РЭМ и РФА-СИ). Это позволяет **сделать заключение о высокой степени достоверности результатов**. Кроме того, в автореферате отмечается, что обработка практически всех полученных результатов была сделана **лично автором диссертационной работы**.

Далее, продолжая анализ автореферата Плеханова А. Г., можно отметить, что автореферат содержит подробное описание полученных результатов, а также – подробное

обсуждение этих результатов. Это обсуждение вполне адекватно представлено даже в кратком – по необходимости - тексте автореферата и дополнено четырьмя рисунками и двумя таблицами.

Тем не менее, по автореферату имеются **некоторые неясности и замечания.**

1. При анализе *кристаллических (нанокристаллических)* фаз не ясно, какие вообще фазы могут быть обнаружены в указанной системе (Si–C–O–N) в указанных условиях формирования покрытий. (Обзор принципиально возможных кристаллических фаз в системе Si–C–O–N хорошо было бы сделать в литературном обзоре в начале работы.)

2. Непонятно, является ли фаза $\alpha\text{-Si}_{3-x}\text{C}_x\text{N}_4$ самостоятельной или же представляет собой твердый раствор углерода в Si_3N_4 (или кремния - в C_3N_4 ?). Наконец, указание в п. 5 выводов величин индекса x для формулы $\alpha\text{-Si}_{3-x}\text{C}_x\text{N}_4$ как дискретного набора ($x = 0, 1, 2, 3$) дает основание для сомнения (исходя из автореферата), что под обозначением $\alpha\text{-Si}_{3-x}\text{C}_x\text{N}_4$ понимается вообще даже не одна индивидуальная промежуточная фаза, а четыре. Что можно сказать о структуре кристаллических фаз Si_3N_4 , C_3N_4 , $\alpha\text{-Si}_{3-x}\text{C}_x\text{N}_4$.

3. Можно отметить небольшие погрешности в оформлении рисунков автореферата.

Приведенные замечания не затрагивают основных выводов автореферата и практически не влияют на оценивание диссертационной работы как очень хорошей. Публикации соискателя, приведенные в автореферате (из них 6 – статейные публикации списка ВАК), полностью соответствуют теме диссертации, а также требованиям ВАК, предъявляемым к работам, представленным на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Считаю, что, судя по автореферату, диссертационная работа Плеханова Александра Георгиевича полностью соответствует к требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сам диссертант заслуживает присуждения ему степени **кандидата химических наук** по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор химических наук, профессор
кафедры общей и неорганической химии химического факультета
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования, «Воронежский государственный университет»

 (Завражнов А.В.)

адрес: 394018, Университетская пл.1, ФГБОУ ВО «ВГУ», Воронеж
тел.: +7-915-543-11-26, E-mail: ALZAVR08@RAMBLER.RU

