

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора по научной работе
государственного научного учреждения
«Институт химии новых материалов
НАН Беларуси»
кандидат химических наук

Ж.В. Игнатович

« 9 » ноября 2022г.

ОТЗЫВ

оппонирующей организации

на диссертационную работу Аль-Камали Марвана Фархана Саифа Хассана «Формирование золь-гель методом высококремнеземистых мишеней с наночастицами меди и ее оксида для создания наноструктурированных пленок», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

Экспертиза диссертации, автореферата и основных публикаций по теме диссертационной работы проводилась в соответствии с приказом № 128 от « 2 » ноября 2022.

1. Соответствие содержания диссертации заявленной специальности и отрасли науки

Выполненные в диссертационной работе исследования посвящены установлению закономерностей формирования золь-гель методом высококремнеземистых мишеней, содержащих наночастицы меди и ее оксида, используемых для получения наноструктурированных пленок на подложках из кремния и кварцевого стекла, изучению их оптических и электрофизических свойств в зависимости от режимов формирования и состава, электрофизических и фотоэлектрических параметров тонкопленочных структур для фотоэлектрических элементов, в том числе для датчиков интенсивности солнечного света. Экспериментально установлено, что с ростом концентрации оксида меди в составе ксерогелей и в процессе их термообработки на воздухе до 800 °С наблюдается уменьшение удельной поверхности образующихся ксерогелей с 149 до 119 м²/г, а при восстановлении оксида меди в атмосфере водорода, при получении ксерогелей состава SiO₂ : Cu⁰, наблюдается уменьшение удельной поверхности микросфер с 155 до 129 м²/г. Установлены особенности локализации в сформированной матрице-носителе агломератов

восстановленного Cu^0 . Предложена модель формирования двумерного наноматериала из атомов восстановленной меди, сорбирующейся на поверхности SiO_2 -глобул. На основании анализа оптических параметров, полученных наноструктурированных пленок, показано, что при высокой концентрации Cu^0 в пленке формируются изолированные наночастицы меди сферической формы, что является критерием для отнесения работы к специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (технические науки).

Диссертация Аль-Камали М.Ф.С.Х. «Формирование золь-гель методом высококремнеземистых мишеней с наночастицами меди и ее оксида для создания наноструктурированных пленок» по решаемым в ней задачам и объекту исследований, полученным результатам, основным выводам и положениям соответствует пунктам 1 – «Процессы и технологии изготовления наноматериалов, наноструктур и изделий из них, включая получение нанопорошков и их консолидацию, формирование наноструктур на подложках» и 3 – «Процессы формирования нанодисперсных частиц. Золь-гель технология. Технологии перемешивания и гомогенизации систем с нанодисперсными частицами. Синтез и разделение наночастиц в газообразных и жидких средах. Поведение наночастиц в растворах, эмульсиях, коллоидных системах и суспензиях» паспорта специальности 05.16.08 Нанотехнологии и наноматериалы (технические науки) утвержденного Приказом ВАК Республики Беларусь от 12 сентября 2019 № 205:

п. 1. Получение пленок толщиной около 100 нм, сформированных ионно-лучевым распылением $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ мишеней, состоящих из агломератов или доменных структур, размер которых составляет от 20 до 40 нм и зависит от типа и концентрации используемых для распыления ионов, что позволяет выбирать технологические режимы для нанесения пленок с требуемой структурой и толщиной;

п. 3. Разработанная методика синтеза золь-гель методом высококремнеземистых композитов $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ (на воздухе) и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ (в среде водорода) с управляемым соотношением $\text{Si} : \text{Cu}$ от 1 : 0,10 до 1 : 0,50, состоящих из 20–40 нм глобул аморфного SiO_2 с атомами CuO и Cu^0 на их поверхности, что обеспечило создание таблетированных мишеней для ионного распыления и импульсного лазерного испарения.

Доведение результатов работы до практического использования при получении мишеней составов $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ диаметром до 80 мм и получении тонких пленок методами ионного распыления и импульсного лазерного испарения, что дает возможность получения

наноструктурированных пленок с требуемыми оптическими и электронными свойствами.

Таким образом, диссертационная работа Аль-Камали М.Ф.С.Х. соответствует специальности и отрасли науки, по которым она представлена к защите: 05.16.08 Нанотехнологии и наноматериалы, отрасли – технические науки, и профилю совета по защите диссертаций Д 02.15.07.

2. Научный вклад соискателя в решение научной задачи с оценкой его значимости

Диссертантом установлен механизм распределения меди и ее оксида в структуре формируемых ксерогелей, что позволило разработать режимы управления концентрацией вводимой меди по объему ксерогельной заготовки и разработать методику формирования золь-гель методом композиционных микропорошков состава $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$, содержащих медь в мольном отношении $\text{Si} : \text{Cu} = 1 : 0,10$ до $1 : 0,50$ с гомогенно распределенными веществами-допантами в структуре SiO_2 -матрицы, используемых для получения таблетированных мишеней высокоэнергетического вакуумного распыления. Разработана, по результатам выполнения оптического, структурного и масс-спектрометрического анализа, модель распределения ионов меди в высококремнеземистой матрице и сформированной пленке, позволившая построить трехмерную химическую топографию распределения меди в структуре пленки и объяснить появление в ней плазмонного эффекта, связанного с наночастицами Cu° сферической формы.

Таким образом, научный вклад соискателя в решение научной задачи заключается в том, что диссертантом: 1) установлен механизм распределения меди и ее оксида в структуре формируемых ксерогелей, что позволило разработать режимы управления концентрацией вводимой меди по объему ксерогельной заготовки; 2) определены структурные свойства тонких пленок (толщиной ~ 100 нм), сформированных ионно-лучевым распылением и импульсным лазерным испарением мишеней на основе микропорошков пирогенного кремнезема, содержащих медь и ее оксид; 3) установлено снижение диэлектрической проницаемости пленок $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ в интервале частот 10 кГц – 1 МГц, а также обоснован вывод, основанный на анализе оптических параметров получаемых пленок, о том, что в инертной среде в пленке формируется высокая концентрация глобулярного CuO сфероидальной формы; 4) разработана, по результатам выполнения оптического, структурного и масс-спектрометрического анализа, модель распределения ионов меди в высококремнеземистой матрице и сформированной пленке.

Научная значимость полученных результатов заключается в установлении новых закономерностей формирования наночастиц в высококремнеземистой матрице и установлении особенностей влияния оксида меди (II) и восстановленной меди на процесс «уплотнения» внутренней структуры получаемых композиционных материалов, что позволило предложить модель локализации в сформировавшейся матрице-носителе агломератов атомов Cu^0 . На основании анализа оптических параметров, полученных наноструктурированных пленок, высказано предположение, что при высокой концентрации Cu^0 в пленке формируются изолированные наночастицы меди сферической формы.

3. Конкретные научные результаты (с указанием их новизны и практической значимости), за которые соискателю может быть присуждена искомая ученая степень

Аль-Камали М.Ф.С.Х. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальностям 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (технические науки) за следующие новые научно обоснованные результаты, которые вынесены на защиту:

1. Разработанная методика синтеза золь-гель методом из SiO_2 (аэросил) и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, позволяющая формировать при 800–900 °С высококремнеземистые композиты $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ (на воздухе) и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ (в среде водорода) с управляемым соотношением Si : Cu от 1 : 0,10 до 1 : 0,50, состоящие из 20–40 нм глобул аморфного SiO_2 с атомами меди на их поверхности в составе CuO и Cu^0 , благодаря распределению оксида меди на поверхности глобул кремнезема, что обеспечивает создание таблетированных мишеней для ионного распыления и импульсного лазерного испарения.

2. Методика получения композиционных мишеней $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ с гомогенно распределенными легирующими ионами меди, необходимой геометрической формы для ионного распыления и импульсного лазерного испарения путем измельчения синтезированных композитов до микродисперсного состояния, формирования шихты и термообработки при 700–900 °С в контролируемой газовой среде (воздух, аргон, водород), что позволяет равномерно диффузионно распределить медь по объему мишени, сохранить SiO_2 -матрицу в аморфном состоянии, а CuO и Cu^0 в виде нанокристаллитов с моноклинной кристаллической решеткой.

3. Пленки толщиной около 100 нм, сформированные ионно-лучевым распылением $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ и $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ мишеней, повторяют состав мишеней и состоят из агломератов или доменных структур, размер которых составляет от 20 до 40 нм и зависит от типа и концентрации используемых для распыления ионов, что позволяет выбирать технологические режимы для нанесения пленок с требуемой структурой.



4. Экспериментально наблюдаемое увеличение оптической ширины запрещенной зоны тонких пленок $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ от 3,91 до 3,97 эВ и повышение их диэлектрической проницаемости в интервале 10 кГц–1 МГц при увеличении содержания кислорода в Ar/O_2 смеси газов 0, 50%, 100%, используемой при распылении, является следствием консолидации ионов меди и их кластеризации, приводящей к образованию нанокристаллитов CuO сфероидальной формы, а также к возможности восстановления оксида меди до Cu^+ и/или до Cu^0 , что дает возможность получения наноструктурированных пленок с требуемыми оптическими и электронными свойствами.

Практическая значимость состоит в получении в работе теоретических и экспериментальных закономерностей которые могут быть использованы в микро- и наноэлектронике при разработке технологий изготовления перспективного класса функциональных тонких пленок как защитного назначения, так и в качестве эффективных сенсоров интенсивности солнечного излучения. Поскольку полученные пленочные структуры обладают высокими изоляционными свойствами, то могут быть использованы как элементы в микросхемах в качестве затворов полевых транзисторов.

На базе апробированной технологии получения высококремнеземистых мишеней разработана техническая документация на лабораторный технологический процесс приготовления микропорошка, легированного ионами переходных металлов, получены таблетированные мишени для ионного распыления диаметром от 10 до 80 мм и толщиной от 3 до 10 мм, отработаны режимы восстановления оксидов металлов до металлического состояния в потоке водорода в температурном интервале от 300 до 800 °С.

Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс ГГТУ имени П.О.Сухого, ГГУ имени Ф.Скорины, БГУИР и рекомендованы для использования ООО «Энергомашиностроительное конструкторское бюро» (Москва), что подтверждается актами внедрения.

4. Замечания по диссертационной работе

1. Отсутствует обоснование выбора аэросила марки А380 для формирования мишеней.
2. В таблицах 4.2 на с.85 и 4.6 на с.95 не указана погрешность измерения толщины пленок SiO_2 , $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ и $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$ различными способами, а в таблице 4.4 на с.93 размерность ширины запрещенной зоны.
3. В тексте автореферата диссертации на с. 7 указано, что микрорельеф поверхности пленок исследовали с помощью атомно-силового микроскопа Solver Bio (NT-MDT, Зеленоград, Россия) однако в тексте

диссертации условия и результаты исследования морфологии поверхности пленок на данном оборудовании не представлены.

4. В тексте диссертации и автореферата содержится ряд стилистических неточностей, орфографических описок и ошибок оформления результатов:

- на стр. 4 (автореферат) окончание слова «свидетельствующем» ошибочно;
- на странице 56 (диссертация) описка в слове «временной»;
- на странице 97 (диссертация) окончания подрисуночной надписи 4.13 представлена с ошибками.

Однако, отмеченные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы.

5. Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

Приведенные в диссертационной работе результаты и рекомендации научно-обоснованными, выводы аргументированы и отражают научные положения, представленные в работе. Достоверность результатов и выводов подтверждена публикациями в отечественных и зарубежных изданиях. Соискателем опубликовано 29 научных работ в соавторстве, соответствующих п. 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, включая 9 статей в рецензируемых научных журналах (5 в журналах по научному направлению – нанотехнологии и наноматериалы), 17 статей в сборниках материалов конференций, семинаров, 3 тезиса докладов в сборниках тезисов докладов конференций и семинаров. Совокупность научных и практических результатов, представленных в диссертационной работе Аль-Камали М.Ф.С.Х., позволяет заключить, что квалификация соискателя соответствует ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация соответствует п. 20 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. Уровень научной подготовки Аль-Камали М.Ф.С.Х. соответствует квалификации кандидата технических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (технические науки).

6. Рекомендации по использованию результатов диссертации, которые могут найти практическое применение

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования на предприятиях электронной промышленности при

разработке технологий изготовления перспективного класса функциональных тонких пленок как защитного назначения, так и в качестве эффективных сенсоров интенсивности солнечного излучения, а также как элементы в микросхемах в качестве затворов полевых транзисторов.

Заключение

Диссертационная работа Аль-Камали Марвана Фархана Саифа Хассана «Формирование золь-гель методом высококремнеземистых мишеней с наночастицами меди и ее оксида для создания наноструктурированных пленок», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, является законченной квалификационной научной работой, самостоятельно подготовленной соискателем, которая по уровню научной новизны, практической значимости удовлетворяет требованиям «Положения о присуждении ученых степеней и присвоении научных званий», а ее автору может быть присуждена ученая степень кандидата технических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (технические науки) за:

– экспериментально установленные данные том, что с ростом концентрации оксида меди в составе ксерогелей и в процессе их термообработки на воздухе до 800 °С и наблюдается уменьшение удельной поверхности образующихся ксерогелей с 149 до 119 м²/г, а при восстановлении оксида меди в атмосфере водорода, при получении ксерогелей состава SiO₂ : Cu⁰, сопровождающее уменьшением удельной поверхности микросфер с 155 до 129 м²/г. Это может свидетельствовать о формировании отдельных частиц меди (Cu⁰) в отличие от оксида меди (CuO), распределенного по поверхности пор ксерогеля. Получена диаграмма зависимости изменения массы ксерогелей различного состава от времени их хранения на воздухе (как результат поглощения ксерогелями паров воды из воздушной среды);

– на основе анализа СЭМ-изображений поверхности сформированных ксерогельных заготовок и сканирующей зондовой микроскопии (обработка полученных микроизображений программой Gwyddion) описаны особенности формирования глобулярной структуры SiO₂-матрицы ксерогеля. Проведена корректировка и инвертирование маски СЭМ-изображений, в результате чего получены аналитические данные по статистике «зерен» и дисперсии размеров глобулярных образований. Установлены особенности влияния оксида меди (II) и восстановленной меди на удельную поверхность и пористость структуры синтезированных микропорошков;

– методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучены ксерогели состава SiO₂ : CuO и SiO₂ : Cu⁰. Установлены особенности локализации в сформировавшейся матрице-носителе агломератов

наноматериала из атомов восстановленной меди, сорбирующейся на поверхности SiO₂-глобул;

– на основании анализа оптических параметров, полученных наноструктурированных пленок, показано, что при высокой концентрации Cu⁰ в пленке формируются изолированные наночастицы меди сферической формы, о чем свидетельствует увеличение оптической ширины запрещенной зоны с 2,5 до 3,3 эВ, подтверждаемые появлением в спектре пропускания полосы поглощения в области 590–650 нм свидетельствующем о эффекте поверхностного плазмонного резонанса.

что в совокупности позволило установить механизм распределения меди и ее оксида в структуре формируемых ксерогелей; разработать режимы управления концентрацией вводимой меди по объему ксерогельной заготовки и разработать методику формирования золь-гель методом композиционных микропорошков состава SiO₂ : CuO и SiO₂ : Cu⁰, содержащих медь в мольном отношении Si : Cu = 1 : 0,10 до 1 : 0,50 с гомогенно распределенными веществами-допантами в структуре SiO₂-матрицы; получить таблетированные мишени, используемые для высокоэнергетического вакуумного распыления; построить трехмерную химическую топографию распределения меди в структуре пленки и объяснить появление в ней плазмонного эффекта, связанного с наночастицами Cu⁰ сферической формы.

Отзыв государственного научного учреждения «Институт химии новых материалов НАН Беларуси» о диссертации Аль-Камали М.Ф.С.Х. принят по результатам экспертизы диссертации и обсуждения доклада соискателя на заседании расширенного научного семинара государственного научного учреждения «Институт химии новых материалов НАН Беларуси» (протокол № 3 от 09 ноября 2022 г.).

На заседании научного семинара присутствовали 21 человек. Из них 1 докторов технических наук, 2 доктора химических наук, 11 кандидатов химических наук. Проголосовали:

«за» – 14;

«против» – 0;

«воздержались» – 0.

Председатель заседания,
главный научный сотрудник ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси, д.х.н., доцент


Королева Е.В.

Эксперт
директор ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», член-корреспондент,
доктор технических наук, профессор


Рогачев А.А.

Секретарь,
Ученый секретарь ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», к.х.н.


Михайловский Ю.К.

Совет по защите
диссертаций при БГУИР
«16» ноября 2022 г.
Вх. № 0502-11/157