

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Кузнецова Виталия Анатольевича «Электронные транспортные и тензорезистивные свойства композитов с углеродными наноструктурированными материалами и халькогенидов переходных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.01 – «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах»

В настоящее время интерес вызывают разработки и исследования новых функциональных материалов для гибкой электроники. Данная область является, безусловно, актуальной, поскольку традиционные подходы по созданию элементов электроники, в том числе сенсоров, здесь зачастую неприменимы. Одной из задач в данной области является создание датчиков, не уступающих по своим эксплуатационным характеристикам классическим, получаемым с использованием отработанных подходов полупроводниковой технологии. Это подтверждается неуклонным ростом количества публикаций, посвященных методам и технологиям получения таких материалов, а также исследованию их функциональных характеристик. На сегодняшний день наноструктурированные композиционные материалы зарекомендовали себя как перспективные чувствительные материалы для сенсоров физических величин, при этом установление природы сенсорных эффектов в каждом отдельном случае является самостоятельной научной задачей. Несмотря на большое распространение исследований в данной области, датчики на основе таких материалов в большинстве своем находятся пока только на стадии научных разработок. Поэтому тема диссертационной работы несомненно актуальна.

Диссертационная работа Кузнецова Виталия Анатольевича посвящена исследованию композитов на основе углеродных материалов и халькогенидов переходных металлов (наноструктурированных слоистых материалов) в качестве элементов для сенсорной электроники – преобразователей физических величин. Поскольку фундаментальные аспекты развития новых материалов играют важную роль для прикладных назначений, то вполне оправданным является то, что совместно с тензорезистивным эффектом в диссертации были изучены и температурные зависимости электросопротивления. Анализ зависимостей в широком диапазоне температур для подобных объектов исследования может дать весомый вклад в понимание происходящих в них процессов электронного транспорта, в том числе и при внешних воздействиях. Выбранный метод исследования электронного транспорта является распространенным и хорошо зарекомендовавшим себя, в частности для неупорядоченных систем.

Рассматриваемая диссертация построена классически и состоит из введения, 4 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Диссертация изложена на 124 страницах и включает 70 рисунков и 4 таблицы.

Во *Введении* обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы: проведение детальных исследований электронных транспортных и тензорезистивных свойств композитов на основе наноструктурированных слоистых материалов – углеродных материалов и халькогенидов переходных металлов –

направленных на разработку подходов для научно обоснованного создания элементов сенсорной электроники на основе таких композиционных материалов. Из цели следуют и задачи работы. Далее сформулирована научная новизна, практическая значимость работы, изложены положения, выносимые на защиту. Также представлены данные об апробации работы и список публикаций автора.

В *Главе 1* приводится обзор электронных транспортных и тензорезистивных свойств композиционных материалов на основе наноструктурированных углеродных материалов и халькогенидов переходных металлов. Рассмотрены механизмы электронного транспорта в зависимости от морфологии композитов, способов их формирования и химического состава. Также рассмотрены взаимосвязи между способами формирования композитов и проявляемыми тензорезистивными свойствами.

*Глава 2* является методической. В первых трех разделах главы приведены описания методик получения композитов и некоторые данные по их характеристикам. Всего автор исследовал три типа образцов: 1 - композиты на основе полибензимидазола с графеном и графитовыми нанопластинами; 2 - плёнки разориентированных одностенных углеродных нанотрубок на подложках из полиэтилентерефталата и 3 – поликристаллические образцы  $\text{Mo}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{S}_2$ .

Для каждого из трех типов объектов исследования приведены данные по изучению морфологии и структуры. Из описанных деталей синтеза коллоидных систем и изображений с просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) следует, что для композитов на основе матрицы полибензимидазола (используемый представитель семейства полибензимидазолов обозначен как ОПБИ – поли-2,2'-п-оксидифенилен-5,5'-бисдибензимидазолксид) характерно наличие полимерных прослоек между наночастицами графита – графитовыми нанопластинами и графеном. Пленки с одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) представляют собой ОУНТ, расположенные в приповерхностном слое полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Образцы на основе халькогенида переходного металла (ХПМ) состава  $\text{Mo}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{S}_2$  представляют собой наночастицы ХПМ, разделенные межзеренными границами.

В четвертом разделе главы описана методика измерения температурных зависимостей электросопротивления. В пятом разделе приведены описание экспериментальной установки по исследованию тензорезистивного эффекта и результаты экспериментов по ее тарировке с использованием стандартных тензорезисторов. Отметим, что автором диссертации была спроектирована и изготовлена на базе ИХ СО РАН установка для исследования тензорезистивного эффекта.

*Глава 3* посвящена измерениям и качественному анализу температурных зависимостей электросопротивления образцов композитов. Для композитов на основе ОПБИ зависимости измерены от 4,2 К до 368 К. Из анализа полученных данных в совокупности с ПЭМ изображениями установлено, что электронный транспорт в композитах осуществляется главным образом туннелированием, при этом качественное описание при низких температурах дается в рамках прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. В данном случае, на мой взгляд, у автора получился самосогласованный эксперимент – представление о морфологии композитов позволило ожидать именно такой характер зависимости, который и был получен, и наоборот – полученные зависимости подтвердили предположение о морфологии композитов. Для

пленок ОУНТ на ПЭТФ измеренные зависимости позволили автору сделать вывод о составе пленок с различными толщинами массивов ОУНТ и о контактах между нанотрубками, а также выбрать пленки наиболее перспективные для исследования тензорезистивного эффекта. Для образцов ХПМ показано уменьшение влияния межзеренных контактов на электронный транспорт при переходе от керамических образцов, исследованных ранее, к образцам, полученным из дисперсий.

Глава 4 посвящена экспериментальному исследованию тензорезистивных свойств композитов. Разработанная автором установка позволила определить следующие параметры тензорезистивного эффекта: коэффициент тензочувствительности, гистерезис, сопротивление ползучести и устойчивость характеристик образцов к длительным циклическим нагрузкам. Для образцов композитов на основе матрицы ОПБИ показана независимость тензочувствительности от концентрации наполнителя в исследованном диапазоне, линейная зависимость электросопротивления от деформации и достаточно высокое сопротивление ползучести. Исследование устойчивости характеристик образцов к большому количеству циклов знакопеременной нагрузки показало, что тензочувствительность сохраняется как минимум до 100 000 циклов. Ввиду того, что электросопротивление данных композитов значительно меняется при изменении влажности воздуха, как это было показано в Главе 3, автором вполне логично и последовательно был поставлен не менее важный с практической точки зрения эксперимент по определению тензочувствительности при разной влажности. Показано, что вплоть до 100%-й относительной влажности воздуха тензочувствительность не изменяется. Измеренные характеристики в совокупности с полученными результатами и выводами предыдущей главы позволили автору сделать вывод о природе тензорезистивного эффекта, которая связана с изменением электросопротивления туннельных контактов, образованных прослойками ОПБИ.

Тензорезистивные свойства были исследованы также и для двух других объектов – ОУНТ на ПЭТФ подложках и образцов ХПМ. Объяснение полученного отрицательного знака тензочувствительности пленок ОУНТ на ПЭТФ выглядит вполне логичным. Приведенные доводы косвенно подтверждаются работой, выполненной коллегами автора диссертации и его научным консультантом (ссылка [66] в Списке литературы), которая посвящена изучению электронного транспорта в подобных пленках в зависимости от условий перенесения нанотрубок на подложку – разных условий прессования. Последний раздел главы посвящен тензорезистивным характеристикам образцов ХПМ. Показана повторяемость экспериментов для данного способа получения образцов и устойчивость характеристик получаемых образцов к длительным циклическим нагрузкам.

В выводах по главе в качестве рекомендации по использованию тензорезисторов на основе ОПБИ автор вполне обоснованно указывает на необходимость нанесения защитных покрытий или использования компенсационных измерительных схем.

Диссертация заканчивается перечислением основных результатов и выводов. Среди прочих достоинств работы хочу отметить, что для объектов исследования было подготовлено достаточное количество образцов, и был проведен большой объем измерений.

Однако работа не свободна от недостатков. К недостаткам работы и замечаниям можно отнести следующее:

1. Есть ошибки по тексту диссертации, которые стоит относить скорее к опечаткам. Так, на Рисунке 41 приведены измеренные значения электросопротивления, однако в подписи сказано, что приведены значения нормированного электросопротивления. В подписи к Рисунку 58 говорится, что зависимости приведены для образца при комнатных условиях и для образца при повышенной влажности, однако из текста следует, что для образца не при повышенной, а при 100%-й влажности.

2. Автор не совсем удачно использовал термин «композит», например, по отношению к исследованным образцам дихалькогенида сульфита молибдена с рением  $\text{Mo}_{0,90}\text{Re}_{0,10}\text{S}_2$ , который по сути является однофазным наноструктурированным материалом.

3. Ссылки на ЖЭТФ почему-то даются на английский перевод статей (например, 81,82).

4. В образцах композитов автор наблюдал спрямление температурных зависимостей сопротивления в области низких температур в логарифмической шкале температур, что характерно для квантовых поправок к проводимости. Из таких зависимостей можно было бы получить электронные транспортные параметры, что, к сожалению, не сделано.

5. Для композитов оказалось, что температурные зависимости сопротивления спрямляются в координатах логарифм сопротивления – температура в степени минус  $\frac{1}{2}$ . Это не просто механизм прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, а еще и с кулоновской щелью в плотности состояний. Неплохо было бы обсудить в диссертационной работе природу возникающей кулоновской щели в плотности состояний.

6. В выводах по Главе 4: содержание вывода 7 частично дублирует содержание вывода 6.

Указанные недостатки и замечания несколько не умаляют общей высокой оценки диссертации Кузнецова Виталия Анатольевича, которая является законченной научной работой. Новизна научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений, поскольку в работе были получены новые материалы, наблюдались новые эффекты, а также была продемонстрирована перспективность исследованных материалов для практического использования. Взвешенный и квалифицированный подход к постановке экспериментов, использование взаимодополняющих методов исследования, воспроизводимость полученных результатов и их согласование с теоретическими представлениями о наблюдаемых эффектах, а также наличие актов об использовании отдельных результатов диссертации – все это говорит о высокой степени достоверности сформулированных научных положений, выводов и рекомендаций. Положения и выводы являются обоснованными и дают вклад не только в фундаментальную физику неупорядоченных низкоразмерных систем, но и в развитие прикладной науки.

Результаты диссертации опубликованы в рецензируемых журналах из списка ВАК и неоднократно докладывались лично Кузнецовым Виталием Анатольевичем и обсуждались на международных и российских конференциях. Автореферат правильно отражает содержание и выводы работы. Диссертация соответствует паспорту специальности 05.27.01 – «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах» (пункты 3 и 5 – по

техническим наукам) и критериям, определенным пунктами 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842.

Таким образом, соискатель Кузнецов Виталий Анатольевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.01 – «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах».

Профессор кафедры физики низких температур и сверхпроводимости  
физического факультета  
Московского государственного  
университета имени М.В.Ломоносова  
доктор физико-математических наук  
по специальности 01.04.07 – физика  
конденсированного состояния,  
профессор

Владимир Анатольевич Кульбачинский

Адрес: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2,  
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,  
физический факультет  
Телефон: +7 (495) 939-11-47  
Адрес электронной почты: kulb@mig.phys.msu.ru

Подпись профессора В. А. Кульбачинского удостоверен  
Декан физического факультета МГУ,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

вич Сысоев

Поступил в совет 07.06.2019

Ознакомлен 07.06.2019