

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Орлова Валерия Георгиевича

на диссертационную работу Матасова Антона Владимировича на тему
«ЭФФЕКТ ПОРОГОВОГО ПО ЭЛЕКТРИЧЕСКОМУ ПОЛЮ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ИЗ
ВЫСОКООМНОГО В НИЗКООМНОЕ СОСТОЯНИЕ В ОБРАЗЦАХ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ СО
СТРУКТУРОЙ ДЕЛАФОССИТА»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 – «Физика полупроводников»

Общая характеристика работы

Начиная с конца 90-х годов, когда появился термин «прозрачная электроника», применяемый вначале по отношению к прозрачным для видимого света проводящим оксидам металлов, данная область полупроводниковой электроники развивалась быстрыми темпами, обусловленными расширением сфер ее применения. В частности, прозрачные для видимого света материалы применяются в качестве электродов для фотоэлектрических элементов, активных слоев в тонкопленочных транзисторах, светодиодов для быстрой передачи данных, элементов панелей солнечных батарей, в интерактивных дисплеях и других электронных устройствах.

В качестве материалов для изготовления прозрачных элементов электроники наиболее широко используются полупроводники с проводимостью *n*-типа In_2O_3 , ZnO , SnO_2 , которые допируют донорными примесями для увеличения концентрации электронов проводимости. Однако, несмотря на большое количество прозрачных проводящих оксидов *n*-типа, аналогов полупроводников с проводимостью *p*-типа, обладающих шириной запрещенной зоны порядка 3 эВ, высокими значениями проводимости и подвижности носителей заряда, необходимых для создания *p-n*-переходов, в данный момент нет.

Одним из наиболее перспективных материалов для применения в качестве прозрачного проводящего полупроводника *p*-типа является соединение CuCrO_2 со структурой делафоссита. В литературе полностью отсутствуют данные о влиянии электрического поля на свойства данного соединения, что важно для возможного применения его в прозрачной электронике, поэтому тема представленной диссертации является актуальной.

Диссертационная работа Матасова А.В. посвящена синтезу керамических и монокристаллических образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, изучению их кристаллической структуры, полупроводниковых, диэлектрических и нелинейных электрических свойств. В работе исследовано влияние электрического поля на температурные зависимости электросопротивления, вольтамперные характеристики, исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь синтезируемых образцов.

Диссертация включает введение, пять глав, заключение и список использованной литературы.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования, определена научная новизна, научная и практическая ценность полученных результатов, а также изложены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава состоит из 6 параграфов. В ней проведен литературный обзор материалов, используемых в качестве прозрачных проводящих оксидов, материалов с кристаллической структурой делафоссита, дано описание полупроводниковых, диэлектрических и других свойств соединения CuCrO_2 , а также свойств твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$. Выполнен обзор методов расчета электронной зонной структуры и энергий образования собственных дефектов соединения CuCrO_2 , приведены их результаты. Сделан обзор экспериментальных данных об оптических

свойствах CuCrO_2 . В конце главы на основе выводов из литературного обзора сформулированы и обоснованы цель и задачи исследования.

Во второй главе приводится описание экспериментальных методов получения образцов и оборудования, которое использовалось для их исследования в диссертационной работе, включая обычную керамическую технологию, раствор-расплавную кристаллизацию, термогравиметрический, рентгенофазовый, рентгеноструктурный анализ, сканирующую электронную микроскопию, оже-электронную, мессбауэровскую спектроскопию, измерения диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, измерения электрического сопротивления и вольтамперных характеристик на постоянном токе.

Третья глава посвящена описанию метода синтеза керамических образцов CuCrO_2 , изложению результатов их рентгенофазового и гравиметрического анализа, а также приведены данные экспериментальных исследований электрофизических свойств керамических образцов. Установлена однофазность образцов и их принадлежность к ромбоэдрическому 3R-политипу делафоссита. Получены новые данные о температурном поведении мессбауэровских спектров в диапазоне температур 80–300 К. Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне температур 77–290 К и на частотах от 120 Гц до 1 МГц. На данных зависимостях обнаружены ступенчатые максимумы релаксационного характера, процесс релаксации описан в рамках модели Дебая. Исследованы температурные зависимости удельного электросопротивления в диапазоне 77–610 К при приложенном напряжении от 1 до 270 В. Обнаружено, что при температурах ниже 200 К проводимость осуществляется по прыжковому механизму с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи энергии Ферми, а при температурах выше 200 К проводимость описывается активационным механизмом. Обнаружен эффект порогового переключения из высокоомного в низкоомное состояние при приложении электрического поля выше 1 кВ/см в диапазоне температур 170–190 К. Обнаружено, что возникновение выраженной нелинейности электрофизических свойств керамики CuCrO_2 связано с поляронным механизмом проводимости, а также с переходом носителей заряда из связанного полярного состояния в квазисвободное состояние, индуцированное внешним электрическим полем.

Четвертая глава посвящена описанию метода синтеза керамических образцов твердых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, изложению результатов их рентгенофазового анализа, исследования микроструктуры и электропроводящих свойств. Установлено, что при высокотемпературном твердофазном синтезе керамических образцов в системе $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ образуется неограниченный ряд твердых растворов со структурой ромбоэдрического делафоссита. Обнаружена смена механизма проводимости от прыжкового к активационному с увеличением температуры. Обнаружен пороговый по электрическому полю эффект переключения электросопротивления, который достигает для образца состава $\text{CuCr}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_2$ 6 порядков по величине. Установлено, что вольт-амперные характеристики керамических образцов имеют S-образную форму и участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением. Явная корреляция параметров переключения электросопротивления с параметрами микроструктуры керамики или параметрами кристаллической структуры не обнаружена.

Пятая глава посвящена описанию метода синтеза монокристаллических образцов CuCrO_2 , приведены результаты их рентгеноструктурного анализа, оже-спектроскопии, диэлектрических свойств и электропроводности. Установлено, что при использовании Bi_2O_3 в качестве флюса CuCrO_2 кристаллизуется в ромбоэдрическом политипе вместе с побочной фазой $\text{Bi}_{16}\text{CrO}_{27}$. Уточнены структурные параметры политипа 3R- CuCrO_2 . Установлено частичное замещение Cr на Al в полученных монокристаллах. Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. В области 200–220 К обнаружены особенности релаксационного

характера, которые описаны в рамках модели Дебая. Исследованы температурные зависимости электросопротивления для 3R-CuCrO₂ в диапазоне температур 77–300 К при различных напряженностях приложенного электрического поля (0.67, 4, 4.67, 6.67 кВ/см). Обнаружена смена механизма проводимости от прыжкового к активационному с увеличением температуры. Обнаружен эффект порогового переключения кристаллов 3R-CuCrO₂ из высокоомного в низкоомное состояние. Установлено, что наблюдаемые особенности обусловлены разрушением поляронного состояния носителей заряда приложенным электрическим полем.

В заключении представлены основные результаты диссертационной работы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

1. В результате выполненного рентгеноструктурного анализа монокристаллов уточнены параметры кристаллической структуры ромбоэдрической модификации соединения CuCrO₂ при 293 К. Определена заселенность позиций Cu, Cr, O, разностная электронная плотность. Получены структурные данные для 3R-CuCrO₂ при $T=120$ К.

2. Обнаружен эффект порогового по электрическому полю переключения из высокоомного в низкоомное состояние в керамических и монокристаллических образцах 3R-CuCrO₂. Это переключение проявляется в виде выраженных скачков электросопротивления, значительной нелинейности электропроводности и S-образных вольтамперных характеристик (ВАХ). Наблюдаемые особенности электропроводящих свойств впервые качественно объясняются поляронным состоянием носителей заряда в изучаемых образцах соединения и переходом поляронов под действием температуры и внешнего электрического поля в квазисвободное состояние.

3. Установлено, что: диэлектрические свойства керамических и монокристаллических образцов CuCrO₂ проявляют диэлектрическую релаксацию в области 180–250 К; при понижении температуры в области ~200 К происходит переход от активационного механизма проводимости к прыжковому по локализованным состояниям около уровня Ферми.

4. Установлено, что при высокотемпературном твердофазном синтезе керамических образцов в системе CuCr_{1-x}Al_xO₂ образуется неограниченный ряд твердых растворов со структурой ромбоэдрического делафоссита. Получены новые данные о влиянии химического состава синтезированных твердых растворов на их структурные и электропроводящие свойства. Установлено, что изменение состава твердых растворов не оказывает выраженного влияния на эффект переключения сопротивления.

Достоверность полученных результатов подтверждена использованием различных взаимодополняющих друг друга современных апробированных экспериментальных методов исследований и метрологически аттестованной измерительной аппаратуры; проведением повторных измерений исследуемых образцов, подтверждающих воспроизводимость результатов; согласием полученных результатов с теоретическими расчётами и данными известными из литературы. Представленные выводы не противоречат данным, имеющимся в научной литературе, а дополняют и расширяют их.

Основные результаты работы были представлены на 4 российских и международных конференциях по теме диссертации. Автор имеет 3 публикации по теме исследования в различных научных журналах, включая высокорейтинговые журналы, входящие в международные базы данных Web of Science и Scopus.

Практическая значимость работы заключается в исследовании влияния электрического поля на свойства соединения CuCr_{1-x}Al_xO₂. Полученные экспериментальные результаты позволяют получать твердые растворы с характеристиками, которые перспективны для создания приборов прозрачной электроники нового поколения. Сравнительно низкие величины критического напряжения переключения делают полученные твердые растворы перспективными для применений их в качестве активных элементов переключающих устройств, индуктивных элементов, управляемых электрическим полем, релаксационных генераторов.

Основное содержание работы соответствует требованиям специальности 1.3.11 – «Физика полупроводников».

Замечания:

1. В диссертационной работе в главах 3-5 особенности наблюдаемых электрофизических свойств исследуемых образцов объясняются посредством поляронного механизма проводимости, разрушением состояний поляронов малого радиуса и переходом их в квазисвободные носители, при этом приводятся ссылки на имеющуюся литературу, в которой описывается физика поляронов, но в диссертации нет подробного изложения теоретической модели, связанной с обнаруженными особенностями.

2. В работе сказано, что наблюдаются S-образные вольтамперные характеристики, однако часть S-образной кривой, отвечающей за низкоомное состояние, не представлена. Вместо S-образных ВАХ более корректно следовало бы отметить, что наблюдаются ВАХ с участком отрицательного дифференциального сопротивления.

3. В главе 5, в которой содержится описание метода выращивания монокристаллов CuCrO_2 с помощью раствор-расплавной кристаллизации, следовало бы обсудить выбор флюса и концентрационные соотношения между исходными реактивами.

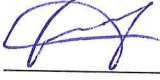
4. В работе имеется небольшое количество опечаток, а также есть замечания по отношению к оформлению. Например, на рисунках 3.4, 3.6, 3.7, 3.10, 4.3, 4.5 имеются подписи, включающие латинские символы.

Отмеченные здесь недостатки не оказывают существенного влияния на общее положительное впечатление от диссертации и в основном являются уточнениями и дополнениями к описанию наблюдаемых явлений и используемым формулировкам.

Автореферат соответствует требованиям п. 25 «Положения о присуждении степеней», его содержание полностью отражает основное содержание диссертации. На основании изложенного можно заключить, что диссертация Матасова А.В. «Эффект порогового по электрическому полному переключению из высокоомного в низкоомное состояние в образцах $\text{CuCr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ со структурой делафоссита» представляет собой завершённое научное исследование, удовлетворяющее требованиям п. 9 «Положения о присуждении степеней», а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.11 – «Физика полупроводников».

Официальный оппонент,

кандидат физико-математических наук (специальность 01.04.02 – Теоретическая физика), ведущий научный сотрудник, ФГБУ "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"

«17» ноября 2025 г.  Орлов Валерий Георгиевич

Контактная информация:

ФГБУ "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

Телефон: +7 (499) 196-95-19

email: Orlov_VG@nrcki.ru

Подпись Орлова В.Г. заверяю
Заместитель директора, главный ученый секретарь НИЦ «Курчатовский институт»



