

ОТЗЫВ

официального оппонента, к.ф.-м.н. **Васильевского Ивана Сергеевича** на диссертационную работу **Котовой Марии Сергеевны «Резистивные переключения в органических структурах на основе модифицированной полимерной матрицы»**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников.

Диссертационная работа М.С. Котовой посвящена экспериментальному исследованию эффекта резистивных переключений в органических структурах на основе модифицированной полимерной матрицы из полистирола, поликарбоната и поливинилхлорида. Исследование этого эффекта, с одной стороны, актуально для создания электронных устройств памяти, с другой стороны имеет важное значение для определения механизмов транспорта в композитных органических структурах, состоящих из полимера и микрочастиц металлов, фталоцианиновых комплексов, а также нанопластин CdSe. Исследовались образцы как макро-, так и микроразмеров, двух- и трехкомпонентные сэндвич-структуры. Технологичность данных материалов, наличие эффектов резистивных переключений в подобных структурах делают их достаточно привлекательными для использования в качестве материалов печатной и гибкой электроники. В связи с этим, задача исследования резистивных переключений в материалах на основе полимерных композитов **безусловно актуальна как с фундаментальной, так и с практической точек зрения.**

Содержание диссертационной работы изложено во введении, пяти главах диссертации и выводах, содержит список литературы из 108 наименований и одно приложение; изложена на 121 страницах с 62

Во введении сформулированы цель и задачи работы, разобраны научная новизна и актуальность темы исследования, приведены положения, выносимые на защиту, отмечен личный вклад автора, степень достоверности, данные об апробации результатов и структура работы.

Первая глава содержит обширный обзор литературы по экспериментальным и теоретическим аспектам эффекта резистивного переключения в различных материалах. Описывается состояние исследований эффекта резистивного переключения в различных материалах, отмечается, что впервые были исследованы неорганические структуры, приводятся данные о текущем состоянии в исследуемой области. Приведены основные особенности и характеристики РП. Автор отмечает, что несмотря на большое число публикаций по теме, эффект изучен не полностью, отсутствуют данные по механизмам переключений в большом спектре органических материалов, перспективных для печатной электроники.

Во **второй главе** охарактеризованы исследованные образцы и представлены схемы измерительных установок. Подробно описаны методики изготовления образцов различных составов. Образцы изготавливались в разных масштабах в сэндвич- и в компланарной геометриях. В качестве матрицы использовались полимерные изолирующие материалы: полистирол, поливинилхлорид и поликарбонат. Также исследовались композитные образцы с добавлением металлических микрочастиц Al, Zn, Ag и композитные образцы с добавлением органических красителей фталоцианинов и неорганических нанобъектов CdSe в полимерную матрицу.

Исследования свойств РП производились с помощью измерения вольт-амперных характеристик образцов при электрических напряжениях

до 400 Гц, токах от 1 нА до 10 А, определялись U_{cr} - критическое электрическое напряжение при РП OFF-ON, $E_{cr} = U_{cr}/d$ критическая напряженность электрического поля при РП OFF-ON, где d - расстояние между контактами, I_{cr} -критический ток РП ON-OFF, $P_{cr} = I_{cr} * U_{cr}$ - критическая мощность РП ON-OFF, $A = R_{ON}/R_{OFF}$ амплитуда РП. Изучение особенностей проводимости в переменных полях в диапазоне частот 20 Гц – 1 МГц. Также исследовались динамические свойства, проводились измерения спектров поглощения композитных образцов с внедрением фотоактивных частиц и изучение влияния внешней засветки на свойства РП.

В третьей главе автор переходит к описанию экспериментальных результатов исследования характеристик РП в образцах макро и микро размеров различных составов. Макро размерные образцы представляют интерес для широкого спектра задач, поскольку могут быть просто изготовлены и при этом обладать высокими рабочими параметрами.

Важно, что даже максимальные поля $E_{cr} 4 \times 10^5$ В/см, при которых наблюдаются переключения, не превышают E пробоя для полистирола – 3×10^6 В/см. Для различных образцов сопротивление проводящего состояния лежит в интервале от $20 \text{ Ом} \leq R_{ON} \leq 10^4 \text{ Ом}$, а сопротивление непроводящего состояния $R_{OFF} \geq 1 \text{ Мом}$. Значения U_{cr} для композитных макро образцов сравнимы со значениями для полимерных микро образцов. Показано, что внедрение металлических частиц в полимерную матрицу может также играть роль масштабирующего параметра. ВАХ проводящих и непроводящих состояний сильно отличаются между собой, что говорит о различных механизмах проводимости. ВАХ проводящего состояния в определённом диапазоне напряжений хорошо аппроксимируется линейной зависимостью. Для непроводящего состояния ВАХ является нелинейной.

В четвертой главе изучается возможность применение технологии печати к созданию ячеек памяти на основе эффекта РП. Были разработаны схемы для печати контактов на полимерных гибких подложках с помощью струйного принтера, в том числе были изготовлены многобитные образцы. Минимальная площадь 25 бит составила 4.4 см^2 . Исследовались полимерные составы, композитные составы, изученные ранее на жестких подложках и композитные составы с внедрением органических красителей на основе фталоцианиновых комплексов. В результате исследований установлено, что характеристики РП для образцов, изготовленных на гибких подложках, не уступают характеристикам для образцов на твердых подложках. Показано, что возможно изготовление многобитных структур без дополнительных транзисторов, ограничивающих токи утечки.

В пятой главе приведены результаты исследований транспорта в композитных структурах двухкомпонентного ($\text{Ps} + \text{PcLu3}$) и трехкомпонентного состава ($\text{Ps} + \text{PcLu3} + \text{НП CdSe}$), где PcLu3 - трис-гексадекахлорфталоцианинат диллютеция, нанопластин CdSe .

РП в трехкомпонентных структурах имеют впечатляющие характеристики: включение происходит при напряжении U_{cr} около 3 В, а выключение при мощности P_{cr} 2.9 мВт. Скорость переключений составила около 1.5 мкс. Было установлено, что при засветке образца излучением с длинами волн 650, 460, 435 нм наблюдается снижение напряжения РП.

Для рассмотренных составов показано, что добавление в стандартную измерительную схему ВАХ нагрузочного сопротивления последовательно с образцом позволяет осуществить неполное РП и зафиксировать образец в некотором промежуточном стабильном состоянии. Для характеристики различных стадий эффекта РП

исследовать методом импеданс-спектроскопии. Проведен детальный анализ импеданс-спектров и отмечено следующее: отсутствие элемента Варбурга в области низких частот показывает, что процессы, связанные с ионной проводимостью, не проявляются. В частности, это подтверждает практически полную десольватацию в исследуемых структурах, при синтезе которых были использованы растворы. Хорошее соответствие экспериментальных данных расчетным кривым $Z''(Z')$ с постоянными значениями параметров R_c , C свидетельствуют об отсутствии зависимостей действительной и мнимой частей комплексной проводимости от частоты. Таким образом, можно заключить, что транспорт заряда в исследованных структурах определяется делокализованными носителями. При этом значение емкости C возрастает более чем в три раза для наиболее проводящего состояния по сравнению с промежуточным состоянием. Увеличение емкости может быть связано с эффектом Максвелла-Вагнера в неоднородной среде. Гипотезой, объясняющей явления, выдвинуты структурные изменения в виде пространственно-неоднородных проводящих каналов, которые могут привести к изменению величины емкости. Таким образом, на основе анализа импеданс-спектров для трехкомпонентных модифицированных органических матриц предложена модель формирования проводящих каналов в процессе РП.

Далее формулируются основные результаты и выводы работы. Отмечу **наиболее существенные из них**, на мой взгляд:

1. Обнаружено влияние концентрации модифицирующих добавок микрочастиц металлов на параметры резистивного переключения ячеек. Впервые изучено влияние внешнего освещения в диапазоне поглощения модифицирующих добавок на основе красителей на управление параметрами резистивных переключений композитных структур.

2. Показано, что с помощью подбора последовательно включенных с резистивной ячейкой сопротивлений возможна реализация устойчивых промежуточных резистивных состояний ячейки.

3. Изучены особенности масштабирования ячеек с резистивным переключением, показано, что металлические микрочастицы, внедренные в полимерную матрицу, играют роль промежуточных контактов. Показано, что механизмы проводимости в макрообразцах соответствуют закономерности Пула-Френкеля, а в микрообразцах – закону Ричардсона-Шоттки.

4. Оригинальным подходом для развития модели резистивных переключений стало использование метода импеданс – спектроскопии для изучения РП в композитных органических структурах.

Все результаты работы являются оригинальными и новыми, их достоверность не вызывает сомнений.

Диссертация изложена хорошим научным языком, четко сформулированы цели работы, обоснована актуальность и научная новизна исследования. **Достоверность** полученных экспериментальных данных подтверждается использованием надежных и проверенных методик и **комплексным подходом** к анализу. Использовался широкий набор экспериментальных методик – исследование вольт-амперных характеристик, времяразрешенные методы исследования кинетики резистивных переключений, измерения импеданса на переменном токе, исследование фотопроводимости образцов. Проведена также базовая структурная характеристика образцов.

Вместе с тем, работа не свободна от недостатков, **имеются замечания по диссертационной работе:**

1. При масштабировании размеров ячеек резистивного переключения не ясно, учитывалось ли изменение локального теплового баланса

при переключении;

2. При исследовании устойчивости состояний, в частности, времени сохранения резистивного состояния, для оценки энергетического барьера можно было использовать методику термической активации, широко распространенную для ускоренного тестирования полупроводниковых устройств;
3. Отсутствует сводная таблица состава и параметров исследованных образцов каждого типа, что несколько затрудняет восприятие материала;
4. Гипотеза о локальном формировании системы проводящих микроканалов в модифицированных органических композитах не подтверждена структурными исследованиями возникающей фазовой неоднородности.

Имеются также некоторые погрешности в графическом оформлении работы.

Отмеченные замечания не снижают высокой оценки рассматриваемой диссертационной работы. Задачи исследования полностью соответствуют поставленной цели, а их решение – достаточно основательное. Результаты и выводы диссертации обоснованы, а сама работа является завершенным исследованием. Основные результаты и выводы диссертации достаточно полно изложены в публикациях автора, список которых приведён в диссертации. Содержание диссертации и основные выводы соответствует содержанию данных публикаций. Автореферат достаточно полно и ясно отражает содержание диссертационной работы.

Материалы диссертационной работы опубликованы в 11 работах в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК (в т.ч. 3 зарубежных), а также прошли широкую апробацию на всероссийских и международных научных конференциях.

Заключение. Диссертация Марии Сергеевны Котовой «Резистивные переключения в органических структурах на основе модифицированной полимерной матрицы» является законченным научным исследованием, соответствует критериям, которым должны отвечать диссертации на соискание ученых степеней согласно требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 01.04.10 – «физика полупроводников» (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова. Считаю, что Котова Мария Сергеевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников.

Официальный оппонент

Кандидат физ.-мат. наук, доцент,

Доцент кафедры № 67 Физики конденсированных сред

Федерального государственного автономного образовательного

учреждения высшего образования «Национальный ядерный университет «МИФИ»

 Васильевский Иван Сергеевич

Подпись удостоверенная
Заместитель начальника отдела
документационного обеспечения
НИЯУ МИФИ





Контактные данные

Телефон: 8 (495) 788-56-99, доб. 8170 E-mail: ivasilevskii@mail.ru

Ученая степень, шифр специальности: кандидат физико-математических наук, (01.04.09 - физика низких температур)

Рабочий адрес: 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31

Название организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный ядерный университет «МИФИ»

Кафедра № 67 "Физика конденсированных сред"

Телефон: 8 (495) 788-56-99, доб. 8170 E-mail: ISVasilyevskij@mephi.ru