

Утверждаю

И.о. директора

ФГУП «НИИФП им.Ф.В. Лукина»


Козлов А.И.

«14» ноября 2016г

Отзыв

ведущей организации ФГУП «НИИФП им. Ф.В. Лукина» на диссертационную работу Зорина Сергея Михайловича «Разработка основ технологии изготовления тонкоплёночной мишени пироэлектрического электронно-оптического преобразователя инфракрасного изображения на основе дифенил-2,2',4,4'-тетраамина», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»

Актуальность диссертации обусловлена тем, что разработка основ технологии изготовления мишени пироэлектрического электронно-оптического преобразователя (пироЭОПа) с использованием органического материала дифенил-2,2',4,4'-тетраамина (ДФТА) и исследование свойств составляющих её тонкоплёночных материалов и структур, позволили создать действующие образцы пироЭОПов и получить тепловое изображение. Основой современных неохлаждаемых тепловизоров, являются микроболометрические и пироэлектрические фокальные матрицы, обеспечивающие максимальное число элементов до 1024×768 и температурное разрешение менее $0,1^\circ\text{C}$. Одной из альтернатив указанным матрицам является неохлаждаемый приемник инфракрасного (ИК) излучения с длиной волны $\lambda=8\div 14$ мкм — пироЭОП. Создание пироЭОПа является

важной задачей при исследовании новых принципов построения многоэлементных неохлаждаемых приёмников ИК излучения. Использование в качестве пироэлектрического преобразователя тонкоплёночного органического материала ДФТА при создании многоэлементной мишени пироЭОПа, подробно представленное в диссертации С.М. Зорина, также даёт уникальный опыт применения и научные результаты исследования этого материала.

В диссертации приведены обзор и сравнительный анализ современных тепловых приёмников ИК излучения, базовых принципов их изготовления, соответствующих технологий и свойств материалов: пироэлектрических и болометрических матриц, матричных приёмников на основе микрокантилеверов, термопарных многоэлементных приёмников, рассмотрены принципы их работы и технологические приёмы изготовления.

В теоретической части работы представлены результаты квантово-химического моделирования структуры молекулы ДФТА, проведенные при помощи программного пакета GAUSSIAN. Расчеты проводились по методу HF/MP2 в двойном дзета-базисе $ss-pVDZ$.

Плоскости фенильных колец в молекуле ДФТА образуют двугранный угол θ . Для геометрии, отвечающей минимуму потенциальной энергии молекулы ДФТА, в результате проведённых расчётов была найдена величина $\theta = 62,1^\circ$. Для исследования эффектов ангармонизма тепловых колебаний молекулы ДФТА было проведено исследование конформационной подвижности молекулы ДФТА, обусловленной внутренним вращением в молекуле относительно связи, соединяющей два фенильных кольца.

В геометрии, отвечающей минимуму энергии ДФТА для дипольного момента молекулы ДФТА была найдена величина 2,015 Д. Рассчитаны параметры молекулы, а также характер зависимости энергии молекулы ДФТА от значений двугранного угла θ .

Причиной того, что в геометрии, отвечающей минимуму энергии молекулы ДФТА, ее фенильные кольца повернуты на значительный угол $\theta =$

62,1° является наличие групп NH_2 в орто-положениях колец. Стерическое отталкивание между этими группами приводит также к существенно асимметричной зависимости энергии от угла поворота. Ввиду асимметричной зависимости энергии молекулы от угла θ , при изменении температуры происходит изменение средней величины этого угла, в то время как остальные параметры молекулы изменяются незначительно, что приводит к изменению дипольного момента молекулы и, следовательно, поверхностного заряда упорядоченного поликристаллического пироэлектрического слоя.

Таким образом, квантово-химическое моделирование свойств единичной молекулы дифенил-2,2',4,4'-тетраамина (ДФТА) позволило сделать выводы о природе пироэлектрических свойств поликристаллов этого материала, т.к. водородные связи между молекулами в поликристалле слабее внутримолекулярных связей.

Важной составляющей проделанной работы является разработка основ технологии получения пироэлектрических пленок ДФТА ($d=0,5\div 2,0$ мкм) путём вакуумного термического напыления плёнок с последующей их кристаллизацией в парах органических растворителей на полиимидной (ПИ) подложке (лак АД-9103 ИС, $d=0,5\div 1$ мкм, $\varnothing 18$ мм). С помощью исследования структурных свойств плёнок ДФТА (оптическая микроскопия) установлено, что пленки ДФТА, обладающие пироэлектрическими свойствами, имеют сферолитные поликристаллические структуры.

Исследование структуры и фазового состава ДФТА методом рентгенофазового анализа (РФА) показали, что интенсивные рефлексы для плёночных образцов ДФТА, изготовленных на полиимидной (ПИ) подложке после процессов вакуумного напыления и обработки в парах толуола подтверждают кристаллизацию плёнок. Сравнение структуры с помощью РФА для кристаллизованных тонких плёнок и исходного порошка ДФТА показывает, что решётка моноклинная, а в процессе вакуумного напыления и последующей кристаллизации химических превращений ДФТА не происходит.

Исследования свойств тонкоплёночных структур мишени с помощью метода ИК-Фурье-спектроскопии показали, что работы по оптимизации поглощения ИК-излучения в диапазоне $\lambda=8\div 14$ мкм в структурах ДФТА-NiCr-ПИ-NiCr обеспечили поглощение ИК-излучения в диапазоне $\lambda=8\div 14$ мкм на уровне 75%, а неизменность положения основных полос поглощения для плёночных образцов ДФТА до и после кристаллизации говорит об отсутствии изменения химической структуры в процессе кристаллизации.

В работе также описаны основы технологии изготовления многослойной пироэлектрической мишени пироЭОПа на основе плёнок ДФТА, представлены результаты исследований тепловых процессов, протекающих на многослойной мишени на основе ДФТА, с помощью метода компьютерного моделирования с временной зависимостью.

В рамках работы впервые разработан вариант конструкции и способ изготовления пироэлектрической мишени $\varnothing 18$ мм на основе ДФТА с использованием микростиковых структур на основе низкотемпературного Si_3N_4 . Основным отличием мишени на основе микростиковых структур от известных конструкций, использованных в болометрических и пироэлектрических матрицах, является то, что микростиковые структуры на основе Si_3N_4 ($d=0,15$ мкм) расположены на свободной ПИ плёнке ($d=0,9$ мкм), а не на массивной кремниевой подложке, что по литературным данным ранее получено не было.

Научная новизна работы характеризуется рядом научных результатов, наиболее важными из которых можно считать:

- впервые для молекулы ДФТА с помощью квантово-химического моделирования структуры по методу *HF/MP2* в двойном дзета базисе *cc-pVDZ* (программный пакет GAUSSIAN) рассчитаны: двугранный угол, образуемый плоскостями фенильных групп $\theta=62,1^\circ$; дипольный момент $P=2,015$ Д; длины валентных связей между атомами l ; величины валентных углов для геометрии, отвечающей минимуму электронной энергии молекулы ω ; зависимость энергии молекулы ДФТА от значений двугранного угла θ . На

основе проведённых расчётов обоснован механизм возникновения пьезоэлектрических свойств ДФТА, обусловленный ангармонизмом тепловых вращательных колебаний фенильных групп молекулы относительно соединяющей их связи;

- впервые разработан метод получения пьезоэлектрических плёнок ДФТА ($d=0,5\div 2$ мкм) путём вакуумного термического напыления плёнок с последующей их кристаллизацией в парах толуола $C_6H_5CH_3$ на свободной ПИ плёнке (лак АД-9103 ИС; $d=0,5\div 1$ мкм, $\varnothing 18$ мм) с системой отверстий (мин. размер до 1,8 мкм) и перемычками между элементами структуры (мин. ширина до 1 мкм). Установлено, что пленки ДФТА, обладающие пьезоэлектрическими свойствами, имеют сферолитные поликристаллические структуры. Данные квантово-химического моделирования, исследования структуры плёнок ДФТА и измерения пьезоэлектрических свойств мишеней показали, что максимальное значение пьезокоэффициента характерно для микроструктур в виде игольчатых кристаллитов, плотно уложенных вдоль поверхности плёнки (длина около 1 мкм, поперечный размер около 100 нм);

- впервые разработан метод получения тонкоплёночной ПИ основы (лак АД-9103 ИС, $d=0,5\div 1$ мкм) с системой отверстий размером до 1,8 мкм и перемычками между соседними ЧЭ шириной до 1 мкм для мишени пироЭОПа на основе ДФТА с числом ЧЭ до 640×480 в виде свободной плёнки на металлическом кольце $\varnothing 18$ мм;

- впервые разработан способ изготовления мишеней пироЭОПов на основе ДФТА с использованием методов центрифугирования (слой ПИ), магнетронного осаждения в вакууме (слой Al), ФЛ, плазмо-химического осаждения (Si_3N_4), ПХТ (слои ПИ, Si_3N_4), термического осаждения в вакууме (слои NiCr, ДФТА) с ЧЭ на микроэлектронных опорах на основе низкотемпературного Si_3N_4 , которые располагаются на свободной ПИ плёнке на металлическом кольце.

Диссертация производит благоприятное впечатление, имеет вид законченного научного труда, основные научные положения, выводы

достаточно логичны и аргументированы. К достоинствам работы следует отнести большой объём изготовленных образцов не только плёнок ДФТА, но и всех составляющих мишень тонкоплёночных структур, а также объём проведённых исследований и экспериментов. Особо можно отметить доведение результатов, полученных в процессе работы, до изготовления действующего образца пироЭОПа и соответствующего ИК изображения.

Значимость научных результатов исследования заключается в том, что теоретические выводы и полученные экспериментальные данные о пироэлектрических плёнках ДФТА и структурах мишени могут быть использованы не только при изготовлении пироЭОПа, но также и при разработке других тепловых приёмников ИК излучения, а также при изготовлении тонкоплёночных мембран и MEMS-устройств.

Практическая значимость работы определяется разработкой основ технологии, позволяющей получать многослойные тонкоплёночные структуры мишени с системой сквозных микроотверстий размером до 1,8 мкм на основе пироэлектрических плёнок ДФТА, обеспечивающие поглощение ИК-излучения в диапазоне $\lambda=8\div 14$ мкм на уровне 75%.

Разработан метод моделирования тепловых процессов с временной зависимостью (программный пакет Femlab 3.1), протекающих на мишени (ДФТА-W-ПИ-NiCr) при нагреве ЧЭ. На основе моделирования процесса разогрева ЧЭ разработаны варианты конструкций пироэлектрических мишеней на основе ДФТА.

Впервые изготовлены образцы пироЭОПов на основе ДФТА ($\lambda=8\div 14$ мкм, мишень $\varnothing 18$ мм, число ЧЭ 640x480) в металлокерамическом корпусе (вакуум-плотная Al_2O_3 -керамика ВК94-1, сплав 29НК) и компактный тепловизор, с помощью которого получено ИК изображение с разрешением до 320x240 и температурной чувствительностью 0,2 К, а также изготовлена высоковакуумная установка с возможностью предварительного испытания и отбора годных мишеней $\varnothing 18$ мм для изготовления пироЭОПов.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов, представленных в работе, не вызывает сомнений, поскольку они основаны на многочисленных экспериментальных данных с использованием современного аналитического оборудования.

Результаты кандидатской диссертационной работы и разработанный макет тепловизора на основе пироЭОПа с мишенью на основе ДФТА использованы для создания программного обеспечения обработки изображения (АКТ об использовании результатов кандидатской диссертационной работы Зорина С. М. и применении макета тепловизора ООО «Специальное конструкторское бюро «Электрон»).

Диссертация является хорошо структурированной, автореферат правильно и полно отражает содержание работы. По материалам диссертации опубликована 31 научная работа, в том числе 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК по специальности; получено 6 патентов Российской Федерации; опубликовано 19 статей в сборниках материалов и докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

По содержанию диссертации следует указать ряд замечаний.

1. Для определения преимуществ предложенного принципа преобразования ИК излучения в электрический сигнал в пироЭОПе автору следовало бы указать расчётные параметры температурной чувствительности прибора с учётом значений основных составляющих шумов и сравнение с аналогами.

2. Автор в диссертации указывает, что предварительные испытания образцов мишеней проводились на специально изготовленной высоковакуумной установке (предельное остаточное давление до 10^{-10} мм рт. ст.) для испытания мишеней и герметизации пироЭОПов путем холодного откусывания плоского медного штенгеля (стр. 63). Представляется полезным привести описание и принцип работы данной установки.

Сделанные замечания носят частный характер и не снижают научной и практической значимости работы.

Основное содержание работы отражено в публикациях автора. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

В целом, рассматриваемая диссертационная работа является законченной научно-исследовательской работой, выполненной на хорошем научно-техническом уровне и полностью удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Зорин Сергей Михайлович заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Работа заслушана и обсуждена на заседании научно-технического совета ФГУП «НИИФП им. Ф.В. Лукина» протокол № 4 от 14 ноября 2016 г.

Секретарь НТС

ФГУП «НИИФП им. Ф.В. Лукина»



В.А. Садовой

Сведения о ведущей организации

Полное наименование и сокращенное наименование	Место нахождения	Почтовый адрес, телефон, адрес электронной почты, адрес официального сайта в сети «Интернет»	Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций) (о сотрудниках, которые готовят отзыв ведущей организации)
Полное наименование: федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт физических проблем им. Ф.В. Лукина», сокращенное наименование: ФГУП «НИИФП им. Ф.В. Лукина»	Российская Федерация, 124460, г. Москва, Зеленоград, Георгиевский проспект, 5	124460, г. Москва, Зеленоград, Георгиевский проспект, 5, Тел/факс: (499) 731-25-16, (499) 731-13-06/(499) 731-55-92 e-mail: admin@niifp.ru	Лапенко В.Н., Денискин В.В., Кик М.А. Измерение тепловых параметров микроболометра, Естественные и технические науки, №6, 2011. Лапенко В.Н., Денискин В.В., Кик М.А., Прокофьев Я.А. Измерение параметров малоформатных микроболометрических матриц, Естественные и технические науки, № 3, (59), 2012, стр. 204-207. Шиляев А.А., Кик М.А., Денискин В.В. Быстродействующий микромеханический приемник электро- магнитного излучения // Естественные и технические науки. — 2012. — № 5. — С. 313—316 Денискин В.В., Рапидов М.О., Шиляев А.А., Завьялов В.В., Шампаров Е.Ю. Исследования термочувствительных элементов на основе монокристаллических пленок для быстрой- ствующих мэсм инфракрасных фотоприемных модулей, Труды XIV МНПК «Современные информационные и электронные технологии», Украина, Одесса, 27 — 31 мая 2013 г., т.2, стр.190-192. Денискин В.В., Рапидов М.О. Кремниевый базис для оптико-электронных микросистем. Системы наблюдения, мониторинга и дистанционного зондирования Земли: Материалы научно-технической конференции. - М.: МНТОРЭС

		им. А.С.Попова, филиал ФГУП «ГНПРКЦ «ЦСКБ-ПРОГРЕСС» – НПП «ОПТЭКС», 2012. С. 317-321. Хафизов Р.З. Фетисов Е.А. Лапшин Р.В. Кириленко Е.П. Анастасьевская В.Н., Колпаков И.В. “Термомеханическая чувствительность неохлаждаемого биматериального приёмника ИК-диапазона, построенного по технологии микрооптомеханических систем”. Успехи прикладной физики, том 1, № 4, стр. 520-523, 2013. Рыгалин Д.Б., Фетисов Е.А., Хафизов Р.З., Золотарев В. И., Решетников И.А., Рудаков Г.А., Лапшин Р.В., Кириленко Е.П., Перспективные интегральные матричные приёмники теплового излучения с оптическим считыванием”. Известия высших учебных заведений. Электроника, № 3, стр. 60-63, 2013. Денискин В.В., Рапидов М.О. , Шиляев А.А. Перспективная основа быстродействующих МЭМС инфракрасных фотоприёмников, XI научно-техническая конференция «Системы наблюдения, мониторинга и дистанционного зондирования Земли», г. Сочи, 13-18 сентября 2014 года, стр. 354-356
--	--	--

Заверяю:

Секретарь НТС ФГУП «НИИФП им. Ф.В. Лукина» _____ В.А. Садовой

В.А. Садовой

