

УТВЕРЖДАЮ

И
н
тегическому
инновациям
ответственных
крипникова

«*Смирнов*» 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ») на диссертацию Смирнова Андрея Николаевича «Структура, термостойкость и электрические свойства многослойных наноструктур $(\text{Mg}/\text{NbO}_n)_{82}$, $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$, $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$ », представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации

Многослойные наноструктуры (МНС) являются уникальными объектами, сформированными из нескольких фаз, каждая из которых представлена в виде чередующихся друг за другом слоёв нанометровой толщины. Особенности получения МНС (последовательное формирование каждого слоя независимо от других слоёв) позволяют совмещать в одном объекте химически активные материалы, обеспечивая минимальное взаимодействие между ними. Например, МНС могут состоять из химически активного металла и материала катализатора. Если толщина слоёв не превышает нескольких нанометров, в МНС начинают проявляться размерные эффекты, что существенно изменяет свойства всей структуры, позволяя достигать характеристик, невозможных в обычных гомогенных материалах. В частности, проявляются квантовые эффекты, присутствует чередование

типов магнитного упорядочения между слоями и т.д. Проблемой МНС является низкая термостойкость – при нагреве возможно возникновение межфазного взаимодействия, что приводит к разрушению структуры. В этой связи тема диссертации Смирнова А. Н., посвящённая исследованию термической устойчивости и эволюции структуры и электрических свойств при нагреве многослойных наноструктур Mg/NbO_n , Mg/ZrO_2 и Ni/ZrO_2 с наноразмерными слоями, является важной и актуальной как с научной точки зрения, так и в плане практического применения.

Научная актуальность определяется исследованием механизмов, посредством которых происходит изменение структуры и электрических свойств МНС при термическом воздействии, а также зависимости этих механизмов от элементного состава фаз, формирующих слои. С практической точки зрения актуальны сами структуры, полученные в работе – дискретные многослойные системы с наноразмерными металлическими частицами, распределёнными слоями в объёме оксидной фазы, а также закономерности термической устойчивости таких объектов.

Новизна исследования и практическая значимость полученных результатов

В работе получены и исследованы три многослойные наноструктуры (Mg/NbO_n , Mg/ZrO_2 и Ni/ZrO_2) в которых выбор компонент определялся общей задачей – изучением влияния химической активности фаз на возможность формирования наноструктурированной среды с сохранением этих фаз в исходном состоянии. Применённая оригинальная технология позволила получить образцы МНС с разной толщиной металлических слоёв и подробно исследовать влияние толщины на морфологию, электрические свойства и термостойкость сформированных наноструктур.

В результате проведённых исследований были получены новые и оригинальные результаты.

Экспериментально показано, что кислородные вакансии стабилизируют метастабильные модификации ZrO_2 (орторомбическую и кубическую фазы) при комнатной температуре без введения в оксид

стабилизирующих примесей.

Установлено, что использование диоксида циркония в качестве диэлектрических слоёв позволяет формировать МНС Mg/ZrO_2 и Ni/ZrO_2 с неокисленной металлической фазой, в том числе с неокисленными наноразмерными частицами Mg или Ni .

Установлено, что нагрев МНС Mg/NbO_n , Mg/ZrO_2 и Ni/ZrO_2 до 600 – 700 К приводит к резкому возрастанию электросопротивления на несколько порядков, однако физические механизмы этого роста различны и определяются химической активностью фаз:

- в многослойных наноструктурах Mg/NbO_n рост электросопротивления обусловлен протеканием металлотермической реакции – окислением слоёв магния при разложении оксида ниобия и формированием высокорезистивного состояния из оксида магния и ниобиевых нанокластеров;

- в многослойных наноструктурах Mg/ZrO_2 рост электросопротивления также обусловлен окислением магния, однако разложения оксида циркония не происходит, а высокорезистивное состояние в этих образцах обусловлено наличием двух диэлектрических фаз: оксида циркония и оксида магния;

- в многослойных наноструктурах Ni/ZrO_2 окисления металлических слоёв не происходит, рост электрического сопротивления связан с разрушением двумерных слоёв никеля в результате рекристаллизации, инициированной высокими температурами.

Обнаружено увеличение плотности электронных состояний на уровне Ферми в многослойных наноструктурах Mg/ZrO_2 с дискретными металлическими слоями после отжига при температуре 873 К, что ранее не наблюдалась ни в композитных, ни в многослойных наноструктурах. Предполагается, что это обусловлено увеличением концентрации структурных дефектов (кислородных вакансий) в диоксиде циркония.

Полученные в диссертации результаты и сформулированные выводы являются новыми и представляют научную и практическую ценность. В частности, научная значимость результатов заключается в том, что на основе

установленных в диссертации механизмов возможен прогноз эволюции структуры и электрических свойств любых МНС металл/оксид на основе анализа химической активности фаз, формирующих эти объекты. Практическая ценность обусловлена установленными в работе условиями получения и геометрическими параметрами МНС, которые позволяют получать многослойные структуры с дискретными металлическими слоями.

Полученные в диссертации экспериментальные результаты могут оказаться востребованными в научных лабораториях и центрах, занимающихся исследованиями гетерогенных наноструктур (нанокомпозитных и многослойных), в частности, изучением их морфологии, электрических свойств и вопросами термостойкости. Установленные закономерности и выводы могут быть полезны научным коллективам, занимающимся разработкой материалов для мемристоров на основе оксидных структур. Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в Московском государственном университете, Белгородском государственном национальном исследовательском университете «НИУ БелГУ», Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт», Институте ФТТиП НАНБел, Институте физики СО РАН им. Л. В. Киренского (Красноярск), Воронежском государственном университете, Тамбовском государственном техническом университете, Белорусском государственном университете и др.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений

Положения, сформулированные в диссертации, основаны на большом объёме фактического материала, выводы обоснованы совокупностью приведённых данных, выбор методов исследования и статистическая обработка экспериментальных данных адекватны поставленным задачам, достоверность результатов не вызывает сомнений.

Объем и структура диссертации

Диссертация Смирнова Андрея Николаевича состоит из введения,

шести глав, заключения и списка литературы из 112 источников. Основная часть работы изложена на 161 странице, содержит 97 рисунков и 4 таблицы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования.

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме диссертации. В частности, приводятся сведения о морфологии и электрических свойствах многослойных наноструктур. Рассмотрены результаты исследований многослойных систем Mg/NbO со сравнительно толстыми слоями (50 и более нм).

Вторая глава посвящена описанию метода получения образцов и использованным экспериментальным методикам исследования. В частности, описываются технологические приёмы, позволяющие в одном технологическом цикле получить многослойные наноструктуры с разной толщиной металлических слоёв.

В главе «Структура и свойства тонких пленок, сформированных из чистых фаз (Mg, NbO и ZrO₂) в результате ионно-лучевого распыления однофазных мишеней» приводятся результаты исследования структуры чистых фаз, из которых впоследствии будут сформированы слои исследуемых МНС. Для напыленного ZrO₂ экспериментально подтверждён эффект стабилизации метастабильных модификаций диоксида кислородными вакансиями.

В главе «Многослойная наноструктура (Mg/NbO_n)₈₂» представлены экспериментальные данные исследования структуры и электрических свойств образцов этой системы в исходном состоянии и после отжига. Показано, что при минимальной толщине слои магния полностью окислены, при увеличении толщины – окисляется только область интерфейса. Обнаружено, что при нагреве образцов Mg/NbO_n со сплошными магниевыми слоями происходит металлотермическая реакция, сопровождающаяся окислением магния и восстановлением ниобия, что приводит к резкому росту электросопротивления структуры.

В главе «Многослойная наноструктура (Mg/ZrO₂)₅₂» приведены

результаты исследований, показывающие, что использование оксида циркония вместо оксида ниобия позволяет получить МНС, в которых наноразмерные слои магния остаются неокисленными. Показано, что при 500 К и выше происходит полное окисление магниевых слоев, что приводит к росту электросопротивления образцов на несколько порядков с сохранением слоистой структуры. На основе анализа температурных зависимостей сопротивления определялась плотность электронных состояний на уровне Ферми и обнаружено, что отжиг при 873 К приводит к росту значений плотности электронных состояний, что связывается с частичным разложением оксида циркония и диффузией атомов кислорода в фазу магния.

В главе «Многослойная наноструктура $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{45}$ » исследовано влияние толщины на морфологию и электрические свойства МНС Ni/ZrO_2 . Показано наличие электрического порога перколяции, обусловленного увеличением толщины никелевых нанослоев и изменением их морфологии от дискретной к сплошной. Установлено, что окисления никелевой фазы не происходит даже после 30 минутного вакуумного отжига при 963 К, а многослойность сохраняется до 773 К. Показано, что морфология и толщина металлических слоёв определяет характер изменения электрического сопротивления МНС Ni/ZrO_2 при нагреве и установлены механизмы этих изменений.

Замечания по диссертации

К диссертации имеется ряд замечаний.

1. Большая часть введения диссертации посвящена проблеме хранения водорода в качестве гидрида магния, находящегося в наноструктурированном состоянии. Однако в самой работе исследований процессов наводороживания полученных многослойных наноструктур не проводилось. В этой связи во введении следовало большее внимание уделить актуальности тех аспектов, которые исследовались в работе.

2. Интересен обнаруженный эффект увеличения плотности электронных состояний на уровне Ферми в наноструктурах Mg/ZrO_2 ,

подвергнутых отжигу, обычно в наноструктурах наблюдается обратный эффект. Однако этот результат получен косвенным методом на основе анализа температурных зависимостей электросопротивления исследованных образцов. Следовало провести аналогичные исследование с помощью альтернативного метода, чтобы исключить влияние неучтённых факторов.

3. В диссертации при обозначении изучаемых систем всегда указывается общее количество слоёв (82, 52, 72). Представляется, что это излишне, поскольку получаемые при исследовании МНС характеристики являются интегральными и изменение числа слоёв на 10 или 20 не должно влиять на получаемые результаты. Указание точного числа слоёв позволяет предполагать, что изменение количества слоёв даже на 1 может влиять на свойства всей системы в целом.

4. Судя по результатам ПЭМ соотношение между толщиной магниевых и оксидных (NbO и ZrO_2) слоёв в исследованных системах различно. В первом случае толщина магниевых слоёв больше оксидных (NbO), во втором случае (ZrO_2) меньше. Однако в работе этот аспект никак не обсуждается, хотя он может влиять на характер фазовых изменений, происходящих при нагреве МНС.

Замечания редакторского характера.

1. В тексте встречаются несогласованные предложения.
2. На рис. 5.20 и 5.21 приводятся данные полученные на образцах, прошедших отжиг. На рис. 5.20 – исходные данные, на рис. 5.21 значения, полученные при пересчете исходных данных. Однако в подписи к рисункам указаны разные значения температуры отжига 823 и 873 К.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат диссертации оформлен по классической схеме, соответствует установленным требованиям. Материалы, представленные в автореферате, точно отражают основные результаты проведенных исследований, создают четкое представление о содержании диссертации и степени участия автора в исследованиях.

Подтверждение опубликованных основных результатов диссертации в научной печати

Основные результаты диссертации опубликованы в 22 научных работах автора, в том числе в 7 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК, из которых 5 – в изданиях, индексируемых в базе данных Scopus, получен патент на полезную модель. Работа прошла серьёзную апробацию на всероссийских и международных конференциях.

Заключение

Диссертация Смирнова Андрея Николаевича является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной научной задачи. В диссертации установлено влияние толщины металлических слоёв на морфологию, термическую устойчивость и электрические свойства многослойных наноструктур металл/оксид, а также определены механизмы, посредством которых происходит разрушение многослойности при термическом воздействии. Диссертация обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты, а личный вклад соискателя не вызывает сомнения.

По теоретической и практической значимости результатов проведенного исследования, актуальности выбранной темы, научной новизне, достоверности и обоснованности научных результатов, диссертация Смирнова Андрея Николаевича полностью соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (ред. от 16.10.2024), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния (физико-математические науки).

Диссертация Смирнова А. Н. заслушивалась и обсуждалась на расширенном заседании кафедры теоретической и экспериментальной физики федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный

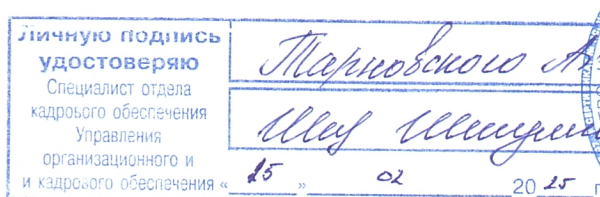
национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»). Отзыв составлен и утвержден на основании анализа диссертации, автореферата, публикаций соискателя, а также обсуждении доклада Смирнова А. Н. На расширенном заседании присутствовало 5 докторов физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Присутствовало: 20 чел. Результаты голосования: «за» – 20, «против» – 0, «воздержалось» – 0. Протокол № 6 от 25.02.2025.

Кандидат физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – Физика
конденсированного состояния
(физико-математические науки), доцент,
заведующий кафедрой теоретической и
экспериментальной физики НИУ «БелГУ»

А. И. Тарновский

308015, г. Белгород, ул. Победы, 85, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), тел. +7 910 323-19-86, e-mail: tarnovsky@bsuedu.ru



Отзыв подписал: заведующий кафедрой теоретической и экспериментальной физики НИУ «БелГУ», к.ф.-м.н., доцент Тарновский Артур Игоревич
Отзыв утвердил: проректор по стратегическому развитию, науке и инновациям НИУ «БелГУ», к.с.-х.н., доцент Скрипникова Елена Владимировна