

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Широкое использование многослойных пленок с толщиной слоя порядка нескольких нанометров в функциональных элементах систем обработки информации, датчиках, технологиях энергетических материалов обеспечивает неослабевающий интерес к этим материалам. Опыт получения и исследования таких пленок вскрыл важность «тонкой настройки» технологических режимов их приготовления, а также важность изучения фаз формирующихся в таких пленках и фазовых превращений. В связи с этим весьма актуальны задачи развития технологий приготовления многослойных пленок, развития методов их исследования, получения и характеристики новых структур. Эта область является пограничной между физикой конденсированного состояния, твердотельной химией, технологией получения пленок и часто требует привлечения инструментов из смежных наук.

Многослойные нанокompозиты, содержащие слои металла и оксида металла, являются важным классом таких материалов уже нашедших практические применения. Экспериментальные исследования структуры, фазового состава и свойств таких пленок совершенно необходимы. Одним из ключевых вопросов для приложений является стабильность фаз и структур в таких пленках. Исследование продуктов твердофазных превращений в нанокompозитах выглядит также интригующим с фундаментальной точки зрения. В этой связи, тема диссертации Смирнова Андрея Николаевича, посвящённая исследованию термостойкости и изменению структуры и электрических свойств многослойных наноструктур $(\text{Mg}/\text{NbO}_n)_{82}$, $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ и $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$ при нагреве, представляется актуальной. Тема диссертации соответствует программе фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021 - 2030 годы), раздел 1.3.2.5. Физика нано- и гетероструктур, мезоскопика.

Работа состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы из 112 наименований. Основная часть представлена на 155 страницах и включает 97 рисунков и 1 таблицу.

Во **введении** обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования; сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, основные положения, выносимые на защиту, представлены сведения об апробации работы, личном вкладе автора, связь работы с научными программами и проектами, а так же данные о публикациях автора.

Первая глава представляет собой краткий обзор основных свойств и структурных особенностей многослойных пленок. Подробно описаны свойства периодических наноструктур Mg/NbO с толщинами слоёв $50 \div 70$ нм, структура и процессы гидрирования – дегидрирования, протекающие при нагреве.

Во **второй** главе изложены методика изготовления и аттестации многослойных наноструктур $(\text{Mg}/\text{NbO}_n)_{82}$, $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ и $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$. Описаны некоторые детали исследования электрических свойств пленок при нагреве до высоких температур и отогреве от температуры жидкого азота, а так же применяемые для этих исследований установки. Описана методика определения толщины полученных многослойных наноструктур, а также характерного размера периодичности, использующая данные рентгеновской дифракции в области малых углов.

В **третьей** главе представлены результаты экспериментального изучения структуры пленок магния, оксида ниобия и оксида циркония на подложки кремния либо стекла методом ионно-лучевого распыления. С помощью рентгеноструктурного анализа показано, что пленка оксида ниобия характеризуется аморфной структурой и однородна по толщине. Пленка магния демонстрирует слоистую структуру, связанную с особенностями послойной технологии напыления, а также обладает текстурой. Отжиг при 723 К приводит к гомогенизации структуры пленки магния по толщине. Обнаружено, что свежеприготовленная пленка диоксида циркония обладает метастабильной орторомбической структурой. Показано, что отжиг на воздухе и в вакууме 10^{-4} Па приводит к формированию различных структур. Отжиг, в вакууме приводит к образованию кубической модификации диоксида циркония, в то время как отжиг в воздушной среде приводит к образованию равновесной моноклинной фазы. Предполагается, что стабилизация метастабильной кубической модификации при вакуумном отжиге происходит за счёт кислородных

вакансий в исходной пленке, которые не могут заполниться кислородом в отличие от случая пленки отожженной в воздушной среде.

В **четвертой** главе приведены результаты исследования многослойной наноструктуры $(\text{Mg}/\text{NbO}_n)_{82}$. Показано, что, слои, магния частично окислены. Показано, что изменение толщины слоя магния от 2 до 6 нм приводит к изменению сопротивления пленки практически на 7 порядков и изменению знака температурного коэффициента сопротивления. Это доказывает, что в пределах этой серии образцов имеет место переход от гранулированной структуры магния в диэлектрической матрице к сплошным слоям. Отогрев пленок до 873 К приводит к окислению магния и восстановлению ниобия. Кластерная наноструктура пленок формирующихся при высоких температурах оставляет пленки в диэлектрическом состоянии с сопротивлением выше, чем до отжига. Периодическая структура пленок при этом достаточно устойчива к высоким температурам.

В **пятой** главе обсуждаются результаты исследования наноструктуры $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$. Показано, что использование термически более стабильного оксида циркония позволило сформировать неокисленные магниевые частицы и слои. Подробно описаны фазовые и морфологические изменения в структуре многослойных образцов $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ происходящие при отжиге и их связь с температурной зависимостью электросопротивления. Температурные зависимости сопротивления многослойных наноструктур $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с дискретными слоями магния, полученные при отогреве от 77 К, проанализированы на основе модели Мотта и показано, что термический отжиг приводит к увеличению плотности электронных состояний на уровне Ферми.

В **шестой** главе представлены результаты исследования многослойных наносистем $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$. Экспериментально показано наличие изменения морфологии композитных слоев (от гранулированных слоев никеля к сплошным) при увеличении их толщины. Установлены различия в поведении температурных зависимостей сопротивления при нагреве многослойных образцов и описаны механизмы, приводящие к этим изменениям.

В **заключении** сформулированы основные выводы по результатам исследований.

В качестве **наиболее значимых результатов работы** можно выделить следующее:

1. На эксперименте в многослойных наноструктурах $(\text{Mg}/\text{NbO}_n)_{82}$, $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ и $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$ полученных методом ионно-лучевого распыления достаточно точно определены толщины слоев, при которых происходит переход подобный переходу металл-диэлектрик. Показано, что это обусловлено переходом от сплошных проводящих слоев к гранулам металла в матрице диэлектрика.

2. Определены температуры, при которых реализуется сложное необратимое поведение электросопротивления многослойных структур $(\text{Mg}/\text{NbO}_n)_{82}$, $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ и $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$ при нагреве, связанное как с формированием новых фаз, так и с переходами «гранулы металла - сплошные слои».

3. Обнаружено увеличение плотности электронных состояний на уровне Ферми в наноструктурах $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с гранулированными слоями магния после отжига при температуре 873 К.

Эти экспериментальные находки, содержат новую информацию, способную продвинуть понимание физики мультислойных наноструктур. Новизна связана с тем, что экспериментальные данные о подобных структурах (с большим количеством нанометровых слоев) малочисленны, тем более вкупе с детальной информацией об одномерной решетке и фазовом составе.

Ценность работы для практики можно связать с такими достижениями либо находками как:

1. Определение способа стабилизации кубической высокотемпературной модификации диоксида циркония при комнатных температурах.

2. Отработка режимов напыления многослойных наноструктур $(\text{Mg}/\text{NbO}_n)_{82}$, $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ и $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$ с толщинами металлического и оксидного слоев порядка нескольких нанометров.

3. Обнаружение сохранения слоистой морфологии в наноструктурах после термических отжигов при сравнительно высоких температурах: 723 К для $(\text{Mg}/\text{NbO}_n)_{82}$, 673 К для $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ и 723 К для $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$.

Эти сведения дают перспективы для создания стабильных плёночных элементов металл (Mg, Ni) – диэлектрик (NbO_n , ZrO_2) с многослойной наноструктурой. Практическая значимость работы поддерживается также наличием патента.

Результаты работы представляются **достоверными**, поскольку базируются на тщательно отработанной технологии приготовления образцов, правильном выборе достаточных исследовательских подходов, значительном объёме экспериментальных данных. Сформулированные выводы и положения **обоснованы**, поддержаны соответствующими экспериментами и не противоречат данным других исследователей, опубликованным в открытой печати.

Основные результаты работы хорошо апробированы на всероссийских и международных конференциях. Всего по теме диссертации опубликовано 22 печатные работы, в том числе 7 - в изданиях, входящих в перечень ВАК, из которых 5 статей опубликованы в рецензируемых журналах, индексируемых в базе данных Scopus, получен 1 – патент.

Автореферат соответствует содержанию и структуре диссертации и адекватно отражает результаты работы.

Вместе с тем по диссертации есть несколько замечаний:

1. В анализе результатов нет отсылок к известным энтальпиям формирования оксидов. Хотя эти результаты относятся к объемным материалам, они были бы полезны при понимании наблюдаемых процессов в пленках.
2. Не дано информации о скорости отогрева образца в исследованиях температурного поведения электросопротивления. Однако эта информация важна. Температурное поведение электросопротивления пленок обусловлено как обратимыми процессами в электронной подсистеме, так и необратимыми процессами, связанными с изменением структуры на различных масштабах. Характер необратимого поведения во многом определяется кинетикой соответствующих процессов. Скорость нагрева здесь играет важную роль. Также на графиках $R(T)$ полезно было бы пометить стрелками: какая ветвь измеряется при отогреве, а какая при охлаждении.

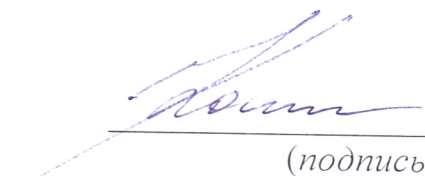
3. Не указано каким методом измеряли $R(T)$: двух- или четырех-контактным. Из какого материала были контакты? Могли ли реакции между металлом контакта и пленкой повлиять на результаты?
4. На рис 5.5 (5.16) видно изменение толщины бислоя при отдалении от границы пленки. Это должно отражаться на малоугловой дифракции и других свойствах, однако, к сожалению, обсуждения по этому поводу не дано.
5. Дифрактограмма на рис.3.8 характеризуется широкими и "шумными пиками". Сомнительно, что по ней можно оценить параметры решетки с точностью 5 значащих цифр (например, $a=5.4894 \text{ \AA}$). Этот результат стоило бы приводить с указанием погрешности. К тому же, далее в тексте положение пика (например, $33,8$ градуса) дается с более скромной точностью.
6. Было бы полезно предварить результаты рис.3.6 демонстрацией процедуры нумеровки пиков.
7. На стр. 127 читаем "...соответствует никелю с ОЦК решеткой" то же на стр.131. Это ошибка. Пики на дифракционной картине (рис. 6.10) соответствуют ГЦК решетке.
8. Среди погрешностей оформления и стиля отмечу следующие:
 - на рис.2.1 цифрами отмечено 9 элементов, а в подписи пояснено 8;
 - используются избыточные словосочетания "геометрические размеры", "температурный отжиг";
 - рис. 3.3. В подписи читаем "а, б, в" на рис "а, в, с". В последующем обсуждении наблюдается произвольно комбинируемая смесь кириллических и латинских символов;
 - по подписи к рис.3.5 и тексту сложно понять на каком рисунке дана дифракция от пленки на неподвижной и вращающихся подложках.
 - рис. 4.12 - в подписи отмечено « а – исходное состояние; б – после отжига». На самом рисунке дано 3 схемы без подписей.

Сделанные замечания носят рекомендательный либо дискуссионный характер и не портят общего положительного впечатления от очень интересной и очень емкой работы.

Обобщая вышесказанное, считаю, что диссертация Смирнова Андрея Николаевича «Структура, термостойкость и электрические свойства многослойных наноструктур $(\text{Mg}/\text{NbO}_n)_{82}$, $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$, $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$ » является законченной научно-квалификационной работой, по своей актуальности, новизне и совокупности полученных результатов соответствует критериям, установленным пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, 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.

Официальный оппонент,
Доктор физико-математических наук, доцент,
старший научный сотрудник
лаборатории физики магнитных пленок
Института Физики им. Л. В. Киренского
Сибирского отделения
Российской академии Наук – обособленное
подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
ФГБНУ Федеральный исследовательский
центр «Красноярский научный центр Си-
бирского отделения Российской академии
наук».

Комогорцев Сергей Викторович



(подпись)

Дата:
« 4 » марта _____ 2025 __ г.

Специальность, по которой
официальным оппонентом защищена диссертация:
01.04.11 - «Физика магнитных явлений».

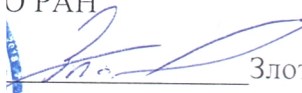
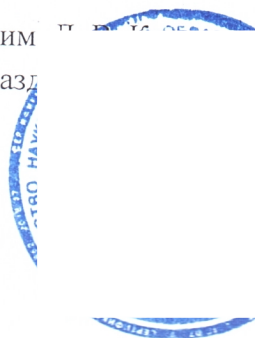
660036, г. Красноярск, Академгородок,
50, строение № 38, Тел. +7(391) 243-26-35
e-mail: komogor@iph.krasn.ru

Подпись сотрудника удостоверяю:
Ученый секретарь

Института физики им. Л. В. Киренского
обособленное подразделение
к.ф.-м.н.

Сибирского отделения Российской академии наук –
О РАН

Злотников А.О.



Злотников А.О.