

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Смирнова Андрея Николаевича

на тему «Структура, термостойкость и электрические свойства многослойных наноструктур $(\text{Mg}/\text{NbO}_n)_{82}$, $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$, $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$ » по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Актуальность темы диссертации

Получение и исследование многослойных наноструктур металл-оксид является динамично развивающейся областью нанотехнологий. В качестве одной из основных особенностей многослойных наноструктур следует считать раздельное нанесение металлической и диэлектрической фаз при получении, что позволяет значительно снизить вероятность окисления металлических слоёв. Это справедливо даже для химически активных металлов, которые легко способны образовывать оксид. В связи с этим, многослойные наноструктуры обеспечивают более широкий спектр возможных сочетаний материалов, что увеличивает область их практического применения по сравнению, например, с композитными наноструктурами. В зависимости от толщины металлические слои могут иметь разную морфологию: представлять собой совокупность неконтактирующих друг с другом наночастиц, изотропно распределённых в пределах слоя, или образовывать сплошные проводящие области. В данном случае очевидна определяющая роль морфологии слоёв во влиянии на свойства многослойных структур при том, что элементный состав объектов не меняется. Это делает возможным формирование наноструктур с заданными характеристиками за счет изменения толщины слоёв без изменения их фазового состава. В этом контексте исследования, проведённые в диссертации Смирнова А.Н., направленные на изучение влияния толщины металлических нанослоёв на свойства многослойных нано-

структур, а также установление влияния химической активности фаз, образующих наноструктуры, на их термическую устойчивость являются важными и **актуальными** как с научной, так и с практической точек зрения.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Обоснованность научных положений и выводов диссертации обусловлена тем, что они сформулированы на основе большого объема экспериментальных данных, а также согласованностью результатов, полученных с помощью разных исследовательских методик. Сформулированные выводы не противоречат теоретическим данным других исследователей, опубликованным в открытой печати и согласуются с общепринятыми концепциями физики конденсированного состояния.

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность полученных результатов, научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена большим объемом экспериментального материала, сопоставлением данных, полученных на образцах, характеристики которых (толщина слоёв) изменяются последовательно и с небольшим шагом, воспроизводимостью результатов и согласованностью данных, полученных при исследовании разных характеристик изучаемых объектов. Экспериментальные результаты не противоречат данным, опубликованным в литературе для подобных объектов исследования. Новизна исследования обусловлена новизной объектов (впервые получены и изучены структуры $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ и $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$), а также оригинальным подходом, заключающемся в получении и исследовании партий образцов многослойных

структур, отличающихся друг от друга толщиной слоёв, причём величина шага изменения толщины составляет менее одного нм.

Теоретическая и практическая значимость диссертации

Наиболее важными научными результатами являются следующие:

1. Стабилизация метастабильных модификаций (орторомбической и кубической фаз) в нелегированном диоксиде циркония кислородными вакансиями.

2. Установление механизмов резкого роста сопротивления многослойных наноструктур $(\text{Mg}/\text{NbO}_n)_{82}$, $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ и $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$ со сплошными слоями металлической фазы, наблюдаемого при нагреве. Определение влияния химической активности фаз, формирующих структуры, на механизм данного роста.

- в наноструктурах $(\text{Mg}/\text{NbO}_n)_{82}$ рост электросопротивления обусловлен протеканием металлотермической реакции: окисление слоев магния за счет разложения оксида ниобия и образование высокорезистивного состояния из слоев оксида магния и ниобиевых нанокластеров;

- в наноструктурах $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ рост электросопротивления также обусловлен окислением магния, однако при этом разложения оксида циркония не происходит, а высокорезистивное состояние в этих образцах обусловлено наличием двух диэлектрических фаз: оксида циркония и оксида магния;

- в наноструктурах $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$ окисления металлических слоев не происходит, рост электрического сопротивления связан с разрушением двумерных (наноразмерных) слоёв никеля в результате рекристаллизации, инициированной высокими температурами.

3. Наблюдение увеличения плотности электронных состояний на уровне Ферми в многослойных наноструктурах $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с дискретными металлическими слоями после отжига при температуре 873 К, которое ранее не наблюдалась ни в композитных, ни в многослойных наноструктурах, что

обуславливается увеличением концентрации дефектов (кислородных вакансий) в матрице диоксида циркония.

С точки зрения практической значимости наиболее важными результатами являются следующие:

1. Получены многослойные наносистемы $(\text{Mg}/\text{NbO}_n)_{82}$, $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ и $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$ с градиентом толщины металлических слоев.

2. Получены многослойные наноструктуры $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с неокисленными слоями (или наночастицами) магния за счет использования стабильного диоксида циркония в качестве диэлектрических слоёв.

3. Установлено, что последовательное увеличение толщины металлических слоёв (Mg или Ni) в многослойных наноструктурах $(\text{Mg}/\text{NbO}_n)_{82}$, $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ и $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$ сопровождается переходом от дискретных слоёв металла к сплошным проводящим слоям. Такой морфологический переход объясняет наличие электрического порога перколяции во всех исследованных системах.

3. Установлено, что слоистая морфология в исследованных наноструктурах сохраняются 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 $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные в работе результаты и сформулированные выводы будут полезны при разработке новых многослойных структур металл/оксид, при прогнозировании их термической устойчивости и, самое главное, прогнозировании характера изменения их электрического сопротивления при термическом воздействии. Представленные результаты позволяют определить толщины, при которых металлические слои становятся дискретными, что радикально изменяет свойства многослойных структур. Полученные результаты можно рекомендовать для использования научным группам, работающим

в области композитных и многослойных наноструктур, например, в Московском государственном университете, Национальном исследовательском центре "Курчатовский институт", Объединённом институте физики твёрдого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси и др.

Содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы. Во *введении* соискателем обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, отмечена новизна и практическая ценность полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит литературный обзор по теме диссертации. Представлены краткие сведения о многослойных наноструктурах, их морфологии и электрических свойствах. Обсуждаются основные особенности магния и многослойных структур на их основе. Представлены опубликованные данные о структуре и свойствах многослойных систем Mg/NbO с толстыми слоями магния.

Во второй главе описан метод получения многослойных наноструктур, являющихся объектом исследования в работе. Приведены основные особенности оригинального решения, позволившего в одном напылении получать структуры с разной толщиной металлических слоёв. Так же в главе приведено описание использованных методов исследования.

Третья глава посвящена изучению структуры и свойств тонких плёнок, сформированных из чистых компонент (Mg, NbO_n и ZrO₂), которые в последующем использованы для формирования многослойных структур. Показаны особенности формирования плёнок магния, напыленных в циклическом режиме и стабилизация высокотемпературной фазы беспримесного диоксида циркония за счет кислородных вакансий.

В четвертой главе приводятся результаты исследования многослойной наноструктуры $(\text{Mg}/\text{NbO}_n)_{82}$ в которой толщина бислоя меняется от 2,2 до 6,2 нм. Показано, что окисление магниевой фазы в процессе получения пленок происходит на границе раздела Mg/NbO_n . Установлена зависимость электрических свойств полученных структур от морфологии магниевых слоев, как в исходном состоянии, так и в процессе нагрева. Приводится объяснение аномального скачкообразного роста электрического сопротивления при нагреве многослойных структур со сплошными магниевыми слоями как результат металлотермической реакции.

Пятая глава посвящена исследованию многослойной наноструктуры $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$. Многослойность полученных наноструктур подтверждена рентгеновской рефлектометрией и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопией. Показано, что использование в качестве диэлектрика оксида циркония позволило получить неокисленную фазу магния. С помощью косвенных методов доказано получение структур $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с дискретными магниевыми слоями. Показано, что морфология слоёв слабо влияет на характер температурной зависимости сопротивления структур при нагреве. На основе анализа температурной зависимости сопротивления измеренной в интервале 77 - 300 К рассчитаны значения плотности электронных состояний на уровне Ферми. Исследовано изменение плотности состояний, происходящее в результате отжига и термическая устойчивость слоистой морфологии наноструктур $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ в целом.

В шестой главе приводятся результаты исследования многослойной структуры $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$. Установлено наличие порога перколяции в наноструктурах $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$, связанного с изменением морфологии никелевых нанослоёв при увеличении их толщины. Показано, что в данной системе морфология нанослоёв никеля существенно влияет на температурную зависимость электросопротивления при нагреве. Установлены механизмы, ответственные за изменения сопротивления наноструктур $(\text{Ni}/\text{ZrO}_2)_{72}$ при нагреве и показана определяющая роль морфологии никелевых слоёв в этих механизмах.

В заключении приведены основные выводы, сформулированные по результатам работы.

Замечания по работе

1. При исследовании структурных изменений, происходящих в беспримесном диоксиде циркония в результате термического воздействия, применялся как обычный термический нагрев, так и фотонный отжиг. Для термических отжигов в работе приводятся значения температуры, при которой он осуществлялся. В случае фотонного отжига приводится лишь мощность импульса, воздействующего на пленку. Не совсем понятно, как в этом случае сопоставлять результаты воздействий, если параметры воздействия различны (температура и мощность)?

2. При определении плотности электронных состояний на уровне Ферми ($g(E_F)$) в образцах $(Mg/ZrO_2)_{52}$ использовались температурные зависимости электросопротивления. В тексте сказано, что $g(E_F)$ определялась по углу наклона кривых экспериментальных зависимостей, построенных в специальных координатах (рис. 5.18 и 5.20). Полученные зависимости не линейны во всем исследованном интервале температур. В тексте не описывается, как осуществлялось определение угла наклона (иными словами, как проводилась прямая: в виде касательной к дуге; в виде линии, соединяющей начальное и конечное измеренное значение; в виде аппроксимационной прямой и т.п.).

3. В образцах системы $(Mg/ZrO_2)_{52}$ рост сопротивления при нагреве связан с окислением магниевой фазы, однако отмечается, что восстановления циркония из его оксида (как это было в системе Mg/NbO) не происходит. При этом в отличие от системы Mg/NbO , в образцах $(Mg/ZrO_2)_{52}$ толщина оксидных слоев значительно больше, чем толщина магниевых слоев. Возможно, что при обратном соотношении толщин (слои Mg более толстые,

чем слой ZrO) происходило бы такое же восстановление оксида циркония. К сожалению, в тексте работы этот аспект не обсуждался.

4. Обнаруженный в образцах $(Ni/ZrO_2)_{45}$ магниторезистивный эффект описывается автором как «отрицательный и изотропный» и в качестве доказательства приводится рис. 6.6. Из рисунка действительно следует, что эффект отрицательный, однако совершенно не следует, что он изотропный. Необходимо было представить дополнительные доказательства изотропности.

5. В диссертации имеются незначительные небрежности и опечатки.

Например, «дифратограммы» вместо дифрактограммы (Стр. 83).

В подписи к рисунку 4.12 указывается рис. «а» и рис. «в», в то время как на самом рисунке приведено три (!) изображения и не указано, где «а» и «б».

В тексте написано «Толщина многослойных наноструктур $(Ni/ZrO_2)_{45}$ оценивалась с использованием методики, подробно описанной в пункте 2.2.». На самом деле это пункт 2.3.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не затрагивают основного содержания и положений диссертации.

Итоговое заключение по работе

Проделанная работа представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне. Полученные результаты хорошо апробированы, они были представлены на 14 российских конференциях и семинарах и достаточно полно отражены в 22 публикациях, из которых 7 статей входят в перечень ВАК, получен патент на полезную модель «Твердотельный аккумулятор водорода».

Содержание диссертации соответствует пунктам 1, 3 паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Автореферат соответствует содержанию и структуре диссертации и адекватно отражает полученные в работе результаты. Публикации соискателя соответствуют изложенному материалу.

Таким образом, 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, в которой содержится решение задачи установления влияния толщины слоёв и химической активности компонент на свойства и термическую стабильность многослойных наноструктур, имеющей значение для развития знаний в области физики многослойных наноструктур. По актуальности, новизне, объёму, научной и прикладной значимости полученных результатов диссертация соответствует требованиям, 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,
старший научный сотрудник,
профессор кафедры
физики твёрдого тела и наноструктур
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
университет»

Юраков Юрий Алексеевич

Юраков

12.03.2025

Контактные данные:

тел.: +7 920 450 5895 ,

e-mail: yurakov@phys.vsu.ru



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)	
подпись	<i>Зеранова Т.А.</i>
зверяю	начальник отдела кадров
	должность
<i>3</i>	<i>О.И. Зверева</i>
подпись	двифигровка подписи
	<i>12.03.25</i>
	20

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 01.04.07 «Физика конденсированного состояния».

Адрес места работы:

394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования "Воронежский государственный университет"

Тел. +7 473 2208363

e-mail: yurakov@phys.vsu.ru