

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу

Миненкова Алексея Александровича

«Фазовое состояние и диффузионная подвижность компонентов

наноразмерных пленочных систем Ag – Pd, Cu – Ni и Ag – Ge»,

представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

по специальности 01.04.07 – физика твердого тела

1. Актуальность и практическое значение работы

В современных нанoeлектронике и нанотехнологиях широко используются пленочные покрытия нанометровой толщины. С уменьшением толщины пленок и размера зерна материалы начинают проявлять физические свойства не характерные для массивных материалов. При этом уменьшается температура плавления нанобъектов, изменяется параметр кристаллической решетки, возрастает диффузионная активность в них за счет уменьшения энтальпии образования и миграции вакансий, увеличивается растворимость компонентов друг в друге, сдвигаются линии солидуса и ликвидуса в сторону более низких температур. Повышение диффузионной активности приводит к ухудшению стабильности и долговечности устройств на основе наносистем.

Имеется достаточно много работ, посвященных исследованию влияния характерного размера однокомпонентных нанобъектов на их физические свойства, в частности, на температуру плавления, параметр кристаллической решетки и диффузионную активность. К циклу фундаментальных работ, посвященных экспериментальному исследованию этих свойств, принадлежат работы Н.Т. Гладких и его учеников.

Для нанoeлектроники и нанотехнологий представляют интерес многокомпонентные, в частности, бинарные системы, для которых размерные эффекты физических свойств изучены мало. К таким системам относятся Ag – Pd, Cu – Ni и Ag – Ge. Тонкие пленки Cu/Ni используются для многослойной металлизации, никелевые пленки применяются в качестве диффузионного барьера в современных солнечных батареях, сплавы на основе серебра и германия являются перспективными материалами для низкотемпературных припоев.

Для практического использования пленочных наносистем, прогнозирования их стабильности и долговечности необходимы количественные данные о размерной зависимости их физических свойств. Считаю, что задача, которая поставлена и решена автором и направленная на систематическое и комплексное экспериментальное исследование взаимодействия компонентов бинарных слоистых пленок систем Ag – Ge, Cu – Ni, Ag – Pd в области их малых характерных размеров (толщины слоев и размера зерен), является актуальной.

2. Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Целью диссертационной работы является решение научной задачи, которая состоит в установлении физических закономерностей изменения фазового состояния и диффузионной подвижности компонентов в наноразмерных слоистых пленочных системах Ag (50 ат.%) – Pd, Cu (50 ат.%) – Ni, Ag – Ge при уменьшении их характерного размера. Для достижения поставленной цели автор провел комплексное экспериментальное исследование кинетики образования твердых растворов в нанодисперсных слоистых пленках изоморфных систем Ag – Pd, Cu – Ni и установил соответствующие эффективные коэффициенты диффузии и зависимость энергии активации от толщины слоев. Показана размерная зависимость эвтектической температуры в системе Ag – Ge, определено влияние характерного размера системы (толщины пленки серебра) на твердофазную растворимость компонентов в двухслойных пленках Ag – Ge.

При трактовке экспериментальных результатов автор опирается на классические работы по механизмам диффузии, по влиянию размерного фактора на кинетику диффузии, температуру плавления и растворимость компонентов друг в друге. Эти работы хорошо проанализированы в литературном обзоре и свидетельствуют о хорошем владении автором предмета исследования. Считаю, что теоретические модели физики твердого тела и математические методы обработки экспериментальных результатов, которые использованы автором и с помощью которых в диссертации сформулированы научные положения, выводы и рекомендации полностью корректны и обоснованы.

3. Полнота изложения результатов диссертации в опубликованных работах

Основные результаты диссертационной работы достаточно полно изложены в 9 статьях в специализированных научных журналах, среди которых 3 опубликованы в

международных журналах (Physics of the Solid State, Applied Physics A, Journal of Alloys and Compounds), и в 11 материалах и тезисах научных международных и отечественных конференциях.

4. Достоверность и новизна полученных результатов

Достоверность полученных в работе экспериментальных результатов обеспечена следующим:

1. Изучаемые в работе двух- и многослойные пленочные системы были синтезированы в установках с высоким безмасляным рабочим вакуумом.
2. Толщина получаемых слоистых пленочных систем контролировалась при помощи кварцевых кристаллических резонаторов.
3. Исследование образцов проводилось при помощи хорошо апробированных экспериментальных методик: просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией и измерения электросопротивления.
4. Большинство экспериментов выполнено *in situ*, т.е. непосредственно в колонне электронного микроскопа и в установке синтеза пленочных систем.

В работе получены такие новые результаты:

1. Экспериментально установлено, что диффузионные процессы в нанодисперсных слоистых пленках Ag – Pd с размером зерна 5 – 10 нм, активируются при пониженных температурах (180 – 350°C) и протекают значительно быстрее, чем в макроскопических образцах. Показано, что полная гомогенизация пленки по всей толщине может происходить без существенного изменения ее микроструктуры.
2. Для слоистых пленок Cu – Ni установлена зависимость энергии активации диффузионных процессов от характерной толщины слоя в интервале от 5 до 100 нм. Определены соответствующие эффективные коэффициенты диффузии.
3. Определена зависимость эвтектической температуры в слоистых пленках Ag – Ge от толщины пленки серебра.
4. Показано, что образование жидкой фазы в системе Ag – Ge происходит только при толщинах пленки серебра больше некоторого критического значения.
5. Для слоистых пленок Ag – Ge различной толщины определены значения твердофазной растворимости германия в серебре.

6. Экспериментально показано, что кривая растворимости смещается в область меньших температур при уменьшении характерного размера системы, а предельная растворимость германия в серебре возрастает.

5. Научное и практическое значение результатов диссертации

В диссертационной работе исследованы процессы гомогенизации в системах Ag – Pd Cu – Ni, определена температура эвтектики и растворимость германия в серебре в зависимости от толщины слоев. Эксперименты проведены в широком интервале толщин. Важно отметить, что автор использует в своих экспериментах максимальные толщины пленок, когда измеряемые величины (энергия активации диффузии, эвтектическая температура, растворимость) сравниваются, в соответствии с диаграммами состояния, с макроскопическими образцами. Полученные данные расширяют наши знания по явлениям массопереноса в наносистемах, по влиянию характерного размера системы на форму и положение основных линий на фазовых диаграммах.

Данные о размерной зависимости энергии активации диффузионных процессов в бинарных системах Ag – Pd и Cu – Ni и о скорости их протекания могут быть использованы для прогнозирования стабильности и долговечности наноразмерных систем. Результаты исследования влияния размерного фактора на температуру образования жидкой фазы и растворимость компонентов в системе Ag – Ge могут быть использованы для разработки низкотемпературных припоев для микро- и нанoeлектроники.

6. Замечания к работе

При ознакомлении с диссертационной работой Миненкова А.А. не возникло принципиальных замечаний, которые бы касались ее основных положений и выводов. Есть замечания, связанные с подачей некоторых результатов, неясностью некоторых формулировок, оформлением работы:

1. На электронно-микроскопическом (ЭМ) снимке, приведенном на рис.3.2а, можно наблюдать большое количество светлых извилистых линий, которые можно приписать несплошностям в слоистой системе Ag/Pd. На соседнем ЭМ снимке рис.3.2б, соответствующем системе Pd/Ag, таких линий существенно меньше. При этом следует отметить, что Pd является более тугоплавким металлом.

2. В разделе 3.2 приводятся результаты по размерной зависимости (от толщины слоев) энергии активации диффузии в пленочной системе Cu–Ni, полученные методом *in situ* измерения электросопротивления. При этом отсутствуют данные о структуре слоев.
3. На рис. 3.8 приведен график Аррениуса и указано, что энергия активации диффузии равна тангенсу угла наклона. В формуле пропущена постоянная Больцмана.
4. На рис.4.1 приведены микродифракционные (МД) картины системы Ge/Ag/Ge и результаты их фотометрирования. МД картины, особенно отожженных образцов, имеют точечный характер. Не ясно, как проводилось фотометрирование.
5. В работе имеются небольшие технические погрешности: на рис.3.1 и 3.3 приведены профили почернения, а не профили интенсивности в подписях к соответствующим рисункам; с. 26 написано “электрографическое исследования”, в то время как должно быть “электронографическое исследование”; в формуле (1.3) на стр. 21 лишний минус.

Указанные недостатки не являются принципиальными и не уменьшают важности полученных результатов.

7. Соответствие диссертации установленным требованиям

Результаты научных исследований, которые составили содержание диссертационной работы Миненкова А.А., изложены в ней понятно и четко. Диссертация написана с использованием академического стиля изложения материала, хорошо иллюстрирована и качественно оформлена. Это свидетельствует про профессионализм автора. Основные результаты диссертации опубликованы в 9 статьях в специализированных научных журналах. Общее количество научных публикаций, в которых изложены основные научные и практические результаты диссертации, соответствует требованиям ДАК Украины. В автореферате диссертации полностью отражено основное содержание диссертации, ее актуальность и цель, новизну полученных результатов, личный вклад автора и выводы.

Считаю, что диссертационная работа Миненкова А.А. выполнена на высоком уровне. Она является законченным исследованием, в котором решена важная и актуальная задача физики твердого тела, которая состоит в установлении физических закономерностей изменения фазового состояния и диффузионной подвижности компонентов в наноразмерных слоистых пленках Ag (50 ат.%) – Pd, Cu (50 ат.%) – Ni,

Ag – Ge при уменьшении характерного размера (толщины пленки, размера зерна).
Диссертационная работа полностью соответствует всем требованиям, которые установлены «Порядком присуждения наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» для кандидатських диссертаций, а ее автор Миненков А.А. заслуживает присуждения научной степени кандидата Физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела.

Официальный оппонент:

профессор кафедры

физики металлов и полупроводников

Национального технического университета

“Харьковский политехнический институт”

МОН Украины,

доктор физ.-мат. наук, профессор



Е.Н. Зубарев

Підпис <i>проф. Зубарева Е.Н.</i>
ЗАСВІДЧУЮ:
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"
<i>[Signature]</i> ЗАЙЦЕВ Ю.І.
" " 20 <i>16</i> р.

