

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Волочаева Михаила Николаевича «Особенности структуры, магнитных и электрических свойств тонких наногранулированных пленок Co-ZrO_2 и $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, полученных методом планарной металлотермии», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Нанокомпозитные материалы, в частности наногранулированные тонкие пленки, состоящие из ферромагнитных наночастиц, встроенных в оксидную матрицу, широко исследуются благодаря сочетанию магнитных и диэлектрических (полупроводниковых) свойств, которые практически невозможно получить в традиционных материалах. Однако, магнитные и физико-химические свойства таких нанокомпозитов сильно зависят от способа получения, размера частиц, концентрации и химической связи между наночастицами и матрицей. Для изготовления наногранулированных материалов широко используются как физические, так и химические методы. Тем не менее поиск новых способов создания тонкопленочных наногранулированных материалов является на сегодняшний день актуальной задачей.

Диссертационная работа Волочаева М. Н. посвящена исследованию структурных и магнитных характеристик наногранулированных пленок Co-ZrO_2 и $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, полученных в результате металлотермических реакциях в слоистых $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ и $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ тонкопленочных системах. Используемый метод получения наногранулированных пленок является оригинальным и продуктивным, поскольку позволяет изготавливать наногранулированные тонкопленочные материалы с заданными структурными параметрами, к тому же полученные пленки обладают высокой термической и временной стабильностью и хорошей повторяемостью результатов, что подчеркивает **актуальность данной**

диссертационной работы.

Диссертация построена традиционным образом и состоит из введения, обзорной главы, четырех оригинальных глав, заключения и списка литературы.

Во введении дано обоснование актуальности выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна, практическая значимость полученных результатов и защищаемые положения.

В первой главе приведен литературный обзор работ, посвященных наногранулированным пленкам, их классификации и применению. Особое внимание отведено работам по получению и исследованию физических свойств тонких наногранулированных пленок на основе оксидных матриц, в частности Co-ZrO_2 и $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ пленок, содержащих наногранулы кобальта в ZrO_2 либо Al_2O_3 матрице. Также рассмотрены основные методы и технологии получения наногранулированных тонких пленок, их достоинства и недостатки.

Во второй главе описаны методы получения и исследования тонких магнитных наногранулированных Co-ZrO_2 и $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ пленок. Описаны технологии получения исходных двухслойных пленок $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ и $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ и метод изготовления наногранулированных пленок. Приводятся методики исследования особенностей протекания металлотермических реакций в $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zr}$ и $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ тонких пленках. Особое внимание уделено электронно-микроскопическим методам исследования пленок.

В третьей главе приведены результаты исследований структуры и физических свойств наногранулированных тонких пленок Co-ZrO_2 , полученных в результате металлотермической реакции между нанослоями Co_3O_4 и Zr . Определены температура инициирования реакции, методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного

анализа определены фазовые превращения в процессе реакции, установлено, что продуктом реакции является наногранулированная пленка, содержащая наногранулы Со в матрице оксида циркония, пленки обладают повышенной коэрцитивной силой, высокой намагниченностью насыщения и характеризуются термически активированным режимом проводимости.

Четвертая глава диссертации по структуре аналогична третьей главе и посвящена исследованию тонких магнитных пленок $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, полученных методом планарной металлотермии из двухслойных пленок $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$. Представлены результаты структурных, магнитных и электрических измерений, с помощью которых исследованы физические свойства $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ тонких пленок и изучены особенности протекания металлотермической реакции между тонкими слоями Co_3O_4 и Al .

Пятая глава посвящена исследованию тонких магнитных пленок $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, изготовленных из двухслойных $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ и многослойных $(\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al})_n$ прекурсоров, полученных магнетронным распылением. Представлены результаты структурных и магнитных исследований полученных пленок. Показано, что размер наногранул можно контролировать, меняя толщину исходных прекурсоров. Продемонстрирована возможность изготовления многослойных наногранулированных пленок методом планарной металлотермии. Магнитные измерения показали увеличение коэрцитивной силы в пленках (в сравнении со сплошными кобальтовыми пленками), что типично для гранул, размер которых сопоставим с критическим размером однодоменности.

Среди полученных результатов, отражающих **научную значимость работы**, следует выделить следующие:

1. В результате металлотермических реакций между нанослоем

Co_3O_4 и нанослоем металла восстановителя (Zr, Al) получены наногранулированные ферромагнитные пленки Co-ZrO_2 и $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ содержащие наногранулы кобальта в оксидной матрице (ZrO_2 либо Al_2O_3).

2. Предложен и запатентован способ получения исходных тонкопленочных прекурсоров для изготовления наногранулированных пленок методом планарной металлотермии, состоящий в последовательном реактивным магнетронном распылении кобальта в смеси газов $\text{Ar} + \text{O}_2$ и магнетронным распылением алюминия в среде чистого аргона. Показано, что данный способ позволяет изготавливать бислойный прекурсор в различной последовательности $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$ либо $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$, а также многослойный прекурсор $(\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al})_n$. Наногранулированные пленки $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$, полученные из таких прекурсоров, содержат изолированные наногранулы ГЦК кобальта с малым разбросом по размерам однородно распределённые в матрице оксида алюминия. Благодаря предложенному способу впервые методом планарной металлотермии получены многослойные наногранулированные пленки $(\text{Co-Al}_2\text{O}_3)_n$.

3. Структура и свойства пленок обладают высокой термической и временной стабильностью. Форма гранул близка к сферической, средний размер приблизительно равен толщине исходного слоя Co_3O_4 , а сами гранулы распределены в одной плоскости.

Достоверность результатов подтверждается тем, что экспериментальные исследования были проведены с использованием современных и апробированных методик на высокоточных приборах и установках. Результаты, представленные в диссертации, не противоречат экспериментальным и теоретическим данным других исследователей, опубликованным в открытой печати.

Практическая значимость работы не вызывает сомнений,

поскольку предложенный способ получения наногранулированных пленок имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами, а именно относительную простоту изготовления, высокую термическую и временную стабильность пленок, а также возможность изготовления пленок с заданным размером наногранул.

Однако, в работе следует отметить следующие **замечания**:

1. В положениях, выносимых на защиту и выводах к квалификационной работе в плане получения гетерогенных наногранулированных веществ по предлагаемой технологии необходимо указывать диапазон толщин, при которых возможно формирование композитов.

2. Вызывают сомнения представленные значения энергий активации проводимости. Так для пленок Co-ZrO₂ в диапазоне температур 20 - 110 °C Ea = 0,048 eV и 110 - 250 °C Ea = 0,0275 eV, а для пленок композита Co-Al₂O₃ Ea = 0,01 эВ. С одной стороны, очень низкие значения энергии активации (кT=0,023 эВ при T=273К) процессы с такими энергиями должны наблюдаться при более низких температурах. С другой стороны, для пленок Co-ZrO₂ при нагреве сначала проходит процесс с большим значением Ea (0,048 eV), а потом с меньшим (0,0275 eV).

3. Почему низкотемпературная реакция $2\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} + \text{O}_2$? (стр. 93 дис.) Во-первых, она не уравновешена $2\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{CoO} + \text{O}_2$. Во-вторых, куда делся Zr? Не проще ее представить следующим образом: $2\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Zr} \rightarrow 6\text{CoO} + \text{ZrO}_2$ в логике ничего не изменница.

4. Аналогично для реакции в системе Co₃O₄/Al. Низкотемпературная реакция $2\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{CoO} + \text{O}_2$ (стр. 99 дис.). Куда делся Al? Интенсивность пика Al уменьшается (рис. 4.3, б). Почему не написать реакцию $3\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{Al} \rightarrow 6\text{CoO} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

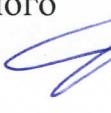
5. В предложении «По мере того, как температура снижалась с 700 °С до комнатной температуры, сопротивление R уменьшалось не линейно» (стр.101 дис.) опечатка сопротивление увеличивалось см. рис. 4.2б.

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Волочаева М. Н. Диссертация представляет собой логически завершенную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном, техническом и технологическом уровнях, и соответствует паспорту специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы. По теме диссертации опубликовано 3 статьи, входящих в **Перечень ВАК** и индексируемых в системе **Web of Science**, и получен 1 патент. Работа хорошо **апробирована**, ее результаты неоднократно докладывались на научных конференциях международного уровня.

На основании вышеизложенного считаю, диссертационная работа «Особенности структуры, магнитных и электрических свойств тонких наногранулированных пленок Co-ZrO₂ и Co-Al₂O₃, полученных методом планарной металлотермии» в полной мере соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор Волочаев Михаил Николаевич, заслуживает присуждения ему степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Даю согласие на обработку своих персональных данных.

Доктор физ.-мат. наук,
доцент, профессор кафедры
физики твердого тела
Воронежского государственного
технического университета

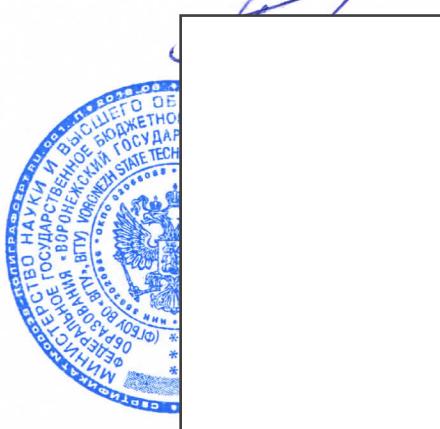


А.В. Ситников

Ситников Александр Викторович
(01.04.07 – Физика конденсированного состояния)
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный технический университет (ВГТУ)"
Почтовый адрес: 394026, Воронежская область, г. Воронеж, Московский проспект, д. 14
Телефон: 8(919)241-12-01, 8(473)246-66-47
E-mail: sitnikov04@mail.ru

Подпись Ситникова А.В. заверяю:
Ученый секретарь ученого совета
ВГТУ 

Трофимов В.П.



СВЕДЕНИЯ

Об официальном оппоненте

по диссертации Волочаева Михаила Николаевича «**Особенности структуры, магнитных и электрических свойств тонких наногранулированных пленок Co-ZrO₂ и Co-Al₂O₃, полученных методом планарной металлотермии**», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Фамилия, имя, отчество оппонента	Ситников Александр Викторович
Ученая степень	Доктор физ.-мат. наук
Ученое звание	доцент
Шифр и наименование специальности	01.04.07 – физика конденсированного состояния
Полное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет»
Структурное подразделение и должность	Факультет радиотехники и электроники, кафедра физики твердого тела, профессор кафедры
Адрес организации	394026, г. Воронеж, Московский проспект, 14
Телефон	+7(473) 246-66-47
Адрес электронной почты, сайт	sitnikov04@mail.ru, http://cchgeu.ru
Список основных публикаций за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	

Domashevskaya, E.P. XANES investigations of interatomic interactions in multilayered nanostructures $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a-Si)_{40}$ and $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$ [Tekct] / Domashevskaya, E.P., Chernyshev, A.V., Turishchev, S.Y., Kalinin, Y.E., Sitnikov, A.V., Marchenko, D.E. // Physics of the Solid State. – 2013.-V.55. - Issue 6. – P. 1294-1303
L.N. Kotov, V.K. Turkov, V.S. Vlasov, M.P. Lasek, Yu.E. Kalinin, A.V. Sitnikov Conductive, magnetic and structural properties of multilayer films // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2013, 47, p. 012027 (1-4).
Babkina, I.V. Structure and electrical properties of thin-film nanoheterogeneous $Pd_9(Cu_x(In_{31}Y_4O_{65})_{100-x})_{91}$ composites/ Gabriels, K.S., Zhilova, O.V., Sitnikov, A.V. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2013. V.77(8). pp. 1078-1080
Aleshnikov, A.A., Kalinin, Yu.E., Sitnikov, A.V., Fedosov, A.G. New multilayer structures based on nanogranulated metal-dielectric composites // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics (2013) 77 (10) PP. 1289 – 1292
X-Ray photoelectron spectroscopy investigations of atomic interactions in surface layers of multilayered nanostructures $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a-Si)_{40}$ and $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$ (Article) /Domashevskaya E.P., Chernyshev A.V., Turishchev S.Y., Kalinin Y.E., Sitnikov A.V., Marchenko, D.E.// Physics of the Solid State Volume 56, Issue 11, 2014, Pages 2294-2306
Dyadkin E.A., E.A. Vorobyov, Ukleev E.A., D. Lott, A.V. Sitnikov, Y.E. Kalinin, Gerashchenko O.V., S.V. Grigoriev Morphology, magnetic and conductive properties of heterogeneous layered magnetic structures $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a-Si:H]_{36}$ // Journal of Experimental and Theoretical Physics (JETP), 2014, Volume 115, N. 3. P. 472-480
Anton V. Golov, Leonid N. Kotov, Vladimir S. Vlasov, Fanur F. Asadullin, Yuri E. Kalinin, Alexander V.Sitnikov. Concentration Dependences of Exchange Fields in Composite and Multilayer Thin Films // Solid State Phenomena, Vols 233-234 (2015) pp 485-489
Kulyk, M.M., In-plane anisotropy effect on critical transition field in nanogranular films with perpendicular anisotropy/Kalita, V.M., Lozenko, A.F., (...), Stognei, O.V., Sitnikov, A.V.// Ukrainian Journal of Physics. 2015. V.60(1). pp 52-63
Influence of semiconductor interlayer thickness on electric and magnetic properties of $[(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_{34}(SiO_2)_{66}]/[In_{36}Y_4O_{60}]_{93}$ multilayer nanostructure/Babkina, I.V., Gabriel's, K.S., Zhilova, O.V., (...), Kudrin, A.M., Sitnikov, A.V. //Ferroelectrics 2016 V.501(1), pp. 173-179
Interatomic interactions at interfaces of multilayered nanostructures $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/a-Si)_{40}$ and $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$ /Domashevskaya, E.P., Terekhov, V.A., Turishchev, S.Y., (...), Kalinin, Y.E., Sitnikov, A.V. //Physics of the Solid State 2016, V.58(5), pp. 1024-1033
Dynamic magnetic permeability of the heterogeneous nanosystems based on $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$ composites/Granovskii, A.B., Kalinin, Y.E., Kashirin, M.A., Granovsky, Sitnikov, A.V. (...), Gan'shina, E.A., Taldenkov, A.N.// Journal of Experimental and Theoretical Physics 2017 V.125(2), pp. 310-316
unneling anomalous Hall effect in nanogranular CoFe-B-Al-O films near the metal-insulator transition /Rylkov, V.V., Nikolaev, S.N., Chernoglazov, K.Yu., (...), Tugushev, V.V., Granovsky, Sitnikov, A.V. //Physical Review B. 2017 V.95(14), 144202
Magnetic anisotropy in multilayer nanogranular films $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{50}(SiO_2)_{50}/a-Si:H$ /Denisova, E.A., Komogortsev, S.V., Iskhakov, R.S., (...), Kalinin, Y.E., Sitnikov, A.V.// Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017. V.440, pp. 221-224
Transport, Magnetic, and Memristive Properties of a Nanogranular $(CoFeB)_x(LiNbO_y)_{100-x}$ Composite Material/ Rylkov, V.V., Nikolaev, S.N., Demin, V.A., Sitnikov, A.V. (...), Tugushev, V.V., Bugaev, A.S. //Journal of Experimental and Theoretical Physi. 2018. V.126(3), pp. 353-367

Properties of granular (CoFeB)_x (Al₂O₃)_{100-x} and (CoFeB)_x (LiNbO₃)_{100-x} nanocomposites: Manifestation of superferromagnetic ordering effects / Rylkov, V.V., Sitnikov, A.V., Nikolaev, S.N., (...), Tugushev, V.V., Granovsky, A.B.// Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2018, V459, pp. 197-201

Сведения верны:

Ученый секретарь ученого совета ВГТУ

Трофимов В.П.

