

ОТЗЫВ
официального оппонента
на диссертационную работу Моисеенко Евгения Тимофеевича
**“Структурные фазовые превращения при твердофазных реакциях и
атомном упорядочении в тонкопленочных системах Cu/Au и Pd/Fe”**,
представленную на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Исследования *in situ* с высоким пространственным разрешением механизмов твердофазных реакций, в том числе переходов порядок-беспорядок, и образующихся при этом структур имеют важное значение в физике и химии твердого тела как для понимания фундаментальных основ процессов, так и для практики - целого ряда приложений, включающих микроэлектронику, устройства магнитной записи информации, катализ, металлургические процессы и т.д. Тонкопленочные системы, исследованные в данной работе, представляют интерес и как модельные объекты для разработки методологии эффективного *in situ* применения электронной микроскопии и сопряженных методов. Несмотря на давнюю историю исследований системы Cu-Au, здесь остается ряд нерешенных вопросов, а системы Fe-Pd привлекли внимание сравнительно недавно и изучены гораздо меньше, поэтому актуальность проведенного исследования не вызывает сомнений.

Диссертация содержит 128 страниц, в том числе 4 таблицы, 40 рисунков, состоит из введения, пяти глав, заключения, и списка литературы из 126 источников. В литературном обзоре (глава 1) приведены базовые сведения о теории диффузии и твердофазных реакций, а также атомном упорядочении в твердых телах. Далее подробно описаны имеющиеся работы о диффузии и основных реакциях в системах Au-Cu и Fe-Pd. Приведены и проанализированы фазовые диаграммы, даны сведения о процессах атомного упорядочения, фазовых переходах порядок-беспорядок и образующихся структурах. Упоминаются для сравнения и близкие системы других металлов. Завершается литобзор разделом, где кратко суммируются литературные данные, и формулируются цель и задачи собственного исследования.

В главе 2 «Методы получения и исследования образцов» описаны процедуры получения двухслойных тонких пленок Cu/Au и Fe/Pd, в том числе коротко описаны принципы работы и установка электронно-лучевого испарения, использовавшаяся в исследовании для приготовления образцов золото-медь. В разделе 2.3 приводится информация об использованном оборудовании и методиках исследования и обработки экспериментальных данных.

Полученные автором экспериментальные результаты приведены в трех главах, причем исследование системы золото-медь с атомным отношением Cu/Au около 3 и Cu/Au = 1 занимает наибольший объем (главы 3 и 4). Вначале с помощью электронной микроскопии и дифракции охарактеризованы исходные пленки Cu/Au = 3 и их поведение при нагревании в широком диапазоне температур. Затем, в разделе 3.2 отслеживаются *in situ* изменения фазового состава пле-

нок в ходе нагревания до 360°C . В разделе 3.3 кратко описано формирование атомно-упорядоченной сверхструктуры Cu_3AuI (тип L1_2) во всем объеме образца отжигом при 380°C , а в разделе 3.4 – исследование перехода порядок беспорядок при нагревании сформированной при 350°C упорядоченной структуры Cu_3AuI . Центральное место в главе занимает раздел 3.5, в котором обсуждаются и анализируются результаты измерений, на основании чего в разделе 3.6 сформулированы основные результаты (автор называет их выводами) описанных выше экспериментов. Так, показано, что реакция между медью и золотом начинается при 180°C , оценены коэффициенты и энергия активации взаимодиффузии, отмечено начало формирования одновременно, при 270°C , атомно-упорядоченной и неупорядоченной фаз.

В главе 4 приводятся результаты изучения реакций и структур, образующихся в тонкопленочной системе состава $\text{Cu}/\text{Au} = 1$, которая, как установлено, исходно состоит из 10-20 нм кристаллитов в слоях индивидуальных металлов; уширение дифракционных линий, относимое автором к началу твердофазных реакций, как и в описанных ранее пленках с большим содержанием меди, начинается при 180°C . Отжиг при 240°C приводит к появлению рефлексов новой фазы и исчезновению через 8 мин сигнала чистой меди. Один из наиболее интересных результатов работы – обнаружение в таких образцах с помощью просвечивающей микроскопии высокого разрешения, после «утонения» пленки до 10 нм травлением ионами аргона, структуры, состоящей из 4-6 нм кристаллитов в поликристаллической матрице. Автор далее вполне убедительно доказывает, что первые образованы фазой CuAuI с монокристаллической структурой, а матрица – из нанокристаллитов твердого раствора золота в меди с размером когерентного рассеяния около 1 нм. В последующих разделах приводятся результаты электронографии и электронной микроскопии, полученные при нагреве пленки до более высоких температур, а в разделе 4.7 эти данные анализируются и обсуждаются. Предлагается последовательность формирования фаз (при скорости нагрева $4\text{--}8^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), включающая межзеренную и объемную взаимодиффузию меди и золота с измельчением кристаллитов до 1 нм, формирование и рост атомно-упорядоченной фазы CuAuI до температуры 350°C , и переход в атомно-неупорядоченную фазу CuAu в интервале температур $390\text{--}420^{\circ}\text{C}$, причем образования фазы CuAuII не было зафиксировано. Смесь атомно-упорядоченных фаз CuAuI и CuAuII была обнаружена при ступенчатом понижении температуры отжига в интервале $420\text{--}370^{\circ}\text{C}$.

Глава 5 посвящена исследованию *in situ* превращений в двухслойной тонкопленочной системе Pd/Fe общей толщиной 50-60 нм при ее нагреве до 700°C . Установлено, что исходные образцы имели, по данным энергодисперсионного анализа, состав Pd около 40% ат., Fe ~40% ат. и O ~20% ат. Электронная дифракция обнаружила как металлическое $\alpha\text{-Fe}$, так и магнетит Fe_3O_4 , который как предполагается, образует 1-2 нм слой с монокристаллической структурой на пленке металла за счет ее окисления при отделении от подложки NaCl . При нагревании от 305 до 535°C зарегистрирован рост фазы Fe_3O_4 , а в интервале $535\text{--}550^{\circ}\text{C}$ исчезновение как оксида, так и кислорода образца в целом. При 400°C начинается твердофазная реакция с образованием неупорядоченной фазы Fe-Pd , которая приводит при 480°C к полному перемешиванию слоев железа и палла-

дия. При этой же температуре зарегистрировано и начало образования атомно-упорядоченной монокристаллической фазы $L1_0$ -FePd и затем ее рост до 700 °C, а при температурах в интервале 725 – 740 °C (при скорости нагрева 8 °C/мин) происходит ее переход в атомно-неупорядоченную фазу.

В целом, диссертационное исследование хорошо спланировано, его отличают квалифицированное применение современных возможностей электронной микроскопии, электронной дифракции, микрозондового анализа, тщательный анализ полученных данных и обоснование сделанных заключений. В качестве пожелания замечу, что в таком исследовании хотелось бы видеть также данные о распределении металлов по толщине и его изменении в ходе реакции. Новизна и практическая значимость работы определяются тем, что в ней исследованы *in situ* реакции термических превращений перспективных тонкопленочных (порядка 50 нм) материалов Cu/Au и Pd/Fe, до сих пор недостаточно изученных. Установлена последовательность превращений в этих системах, определены и охарактеризованы образующиеся структуры. Достоверность основных экспериментальных результатов и расчетов, их интерпретация, основные положения и выводы сомнений не вызывают. Диссертация хорошо написана и оформлена.

По диссертации, тем не менее, имеется ряд замечаний и вопросов.

1. Образцы первой серии описываются как имеющие атомное отношение Cu:Au примерно 3:1, тогда как их состав соответствует отношению $72:28 = 2.57$ (стр. 53). Насколько такое приближение допустимо и оправдано?
2. Хотя в работе получены разумные значения коэффициентов диффузии и энергий активации, а автор использует применительно к расчетам термин «оценка», остается не совсем понятно, насколько корректно выполненное определение этих величин в условиях нагревания образцов с достаточно большой скоростью. Как определялись приводимые в диссертации ошибки, каков вклад в них изменяющихся экспериментальных условий?
3. Хотелось бы видеть более подробное описание методик некоторых экспериментов. В частности, в каком режиме (ускоряющее напряжение, ионный ток, продолжительность) проводилась процедура «утонения» пленок Cu/Au с 50 нм до 10 нм? Не могла ли ионная бомбардировка стать причиной наблюдаемых в формируемой тонкой пленке изменений состава и структур?
4. Вызывает вопросы состав исходных пленок Pd/Fe (стр. 98-99), прежде всего, высокое содержание (20% ат.) кислорода и природа кислородсодержащих соединений. С помощью электронной дифракции автор обнаружил только монокристаллический Fe_3O_4 , как предполагается, в виде 1-2 нм пленки на железе. Однако на железе, контактировавшем с атмосферой и водой неизбежно образование аморфных оксигидроксидов железа (III), возможно, достаточно толстых. Превращением этих слоев может объясняться рост рефлексов магнетита при нагревании. Далее, кажется сомнительным, что полное удаление оксидов железа и кислорода из образцов при 535-550 °C происходит по механизму термического распада. Гораздо более вероятна реакция восстановления, скорее всего, с участием углерода как восстановителя. Что известно о содержании углерода в исходных пленках?
5. В качестве замечания по оформлению диссертации и автореферата, в целом очень тщательно, практически без опечаток или помарок, отмечу, что некото-

рые предложения и утверждения в тексте повторяются в разных разделах без особой на то необходимости.

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки исследования как завершённой диссертационной работы, в которой решена существенная для физики твёрдого тела задача – на основании *in situ* исследований методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов установлены природа и последовательность фазовых превращений и предложены механизмы реакций в тонкоплёночных системах Cu/Au и Pd/Fe при нагревании в вакууме. Содержание диссертации, автореферата, опубликованных работ согласуются друг с другом. Актуальность проведенных исследований, научная новизна полученных результатов и выводов, их практическая значимость, уровень апробации работы отвечают требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Е.Т. Моисеенко, несомненно, заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Главный научный сотрудник

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук,

д.х.н., профессор

г. Красноярск, Академгородок, 50, стр.24

E-mail: yumikh@icct.ru, моб. тел. 8 913 5864948

Ю.Л. Михлин

Подпись Михлина Ю.Л. заверяю

Ученый секретарь ИХХТ СО РАН,

к.х.н.



Е.А. Шор

Список публикаций Ю.Л. Михлина

1. Mikhlin Yu., Likhatski M., Tomashevich Ye., Romanchenko A., Erenburg S., Trubina S. XAS and XPS examination of the Au-S nanostructures produced via the reduction of aqueous gold (III) by sulfide ions // J. Electron Spectroscopy. 2010. V.177. P. 24-29.
2. Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Михлин Ю.Л., Жижаев А.М., Кузнецов П.Н. Структурные свойства и состояние поверхностного слоя диоксида циркония, промотированного катионами марганца // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84, №. 11. С. 2125–2130.
3. Mikhlin Y., Karacharov A., Likhatski M., Podlipskaya T., Zubavichus Y., Veligzhanin A., Zaikovski V. Submicrometer intermediates in the citrate synthesis of gold nanoparticles: New insights into the nucleation and crystal growth mechanisms // J. Colloid Interf. Sci. 2011. V.362, No.2. P.330–336.
4. Myagkov V. G., Zhigalov V. S., Bykova L. E., Bondarenko G. N., Mikhlin Yu. L., Patrin G. S., Velikanov D. A. Solid-state formation of ferromagnetic $\delta\text{-Mn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}$ thin films with high rotatable uniaxial anisotropy // Physica Status Solidi B. 2012. V.249, No. 8. P.1541–1545.
5. Saikova S., Vorobyev S., Likhatski M., Romanchenko A., Erenburg S., Trubina S., Mikhlin Yu. X-ray photoelectron, Cu L_3 MM Auger and X-ray absorption spectroscopic studies of Cu nanoparticles produced in aqueous solutions: The effect of sample preparation techniques // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 8214–8221.
6. Тамбасов И.А., Мягков В.Г., Иваненко А.А., Немцев И.В., Быкова Л.Е., Бондаренко Г.Н., Михлин Ю.Л., Максимов И.А., Иванов В.В., Балашов С.В., Карпенко Д.С. Структурные и оптические свойства тонких пленок In_2O_3 , полученных автоволновым окислением // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, вып. 4. С.546-550.
7. Паршин А.С., Пьяновская Е.П., Пчеляков О.П., Михлин Ю.Л., Никифоров А.И., Тимофеев В.А., Есин М.Ю. Спектроскопия сечения неупругого рассеяния электронов наногетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48, вып. 2. С. 237-241.
8. Myagkov V.; Zhigalov V.S., Matsynin A. A., Bykova L. E., Mikhlin Y. L., Bondarenko G. N., Patrin G. S., Yurkin G. Formation of Ferromagnetic Germanides by Solid-State Reactions in 20Ge/80Mn Films // Thin Solid Films. 2014. V.552. P.86-91.
9. Mikhlin Yu.L., Vishnyakova E.A., Romanchenko A.S., Saikova S.V., Likhatski M.N., Larichev Yu.V., Tuzikov F.V., Zaikovskii V.I., Zharkov S.M. Oxidation of Ag nanoparticles in aqueous media: Effect of particle size and capping // Appl. Surf. Sci. 2014. V.297. P.75-83.
10. Myagkov V.G., Tambasov I.A., Bayukov O.A., Zhigalov V.S., Bykova L.E., Mikhlin Yu.L., Volochaev M.N., Bondarenko G.N. Solid state synthesis and characterization of ferromagnetic nanocomposite Fe- In_2O_3 thin films // J. Alloys Compounds. 2014. V.612. P.189–194
11. Myagkov V., Bayukov O., Mikhlin Y., Zhigalov V., Bykova L., Bondarenko G. Long-Range Chemical Interactions in Solid-State Reactions: Effect of an Inert Ag Interlayer on the Formation of L10-FePd in Epitaxial Pd(001)/Ag(001)/Fe(001) and Fe(001)/Ag(001)/Pd(001) Trilayers // Philosophical Magazine. 2014. V. 94. P.2595-2622.
12. Mikhlin Yu. L., Nasluzov V. A., Romanchenko A.S., Shor A.M., Pal'yanova G.A. XPS and DFT studies of the electronic structures of AgAuS and Ag_3AuS_2 // J. Alloys Compounds. 2014. V. 617. P. 314–321.

Г.н.с. ИХХТ СО РАН, д.х.н.

Ю.Л. Михлин

Ученый секретарь ИХХТ СО РАН, к.х.н.

Е.А. Шор

