

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Нгуен Хонг Виета: "Разработка основ технологии синтеза нанокompозита Ag/полиакрилонитрил при ИК-нагреве", представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 05.27.06 – "Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники"

Для развития электроники на основе нанотехнологии **актуальным** является применение новых материалов, а именно, нанокompозита Ag/полиакрилонитрил (ПАН), раскрывающего широкие возможности для контролируемого получения выгодных физико-химических свойств с высокими значениями механической прочности, электро- и теплопроводности для материалов, используемых при сплавлении структур полупроводниковых устройств.

Разработка основ технологии композита ПАН с наночастицами Ag позволит повысить надежность работы силовых полупроводниковых устройств, эффективность работы энергетического оборудования и устраним импортную зависимость в материалах для сплавления с высокими значениями механической прочности, электро- и теплопроводности.

Тема диссертации представляется актуальной, так как в настоящее время не разработаны основы технологии получения нанокompозитов Ag/ПАН при ИК-нагреве ПАН для соединения элементов электронных устройств.

Автор для разработки основ технологии синтеза нанокompозита Ag/полиакрилонитрил при ИК-нагреве использовал современный комплексный подход с использованием моделирования на основе полуэмпирической расчетной схемы MNDO, термодинамический метод расчета минимизации энергии Гиббса и методов РФЭС, РФА, ТГА, ДСК, ИК-, УФ- и видимой спектроскопии.

В результате MNDO-расчетов установлены значения длин связи (l), валентных углов (Θ), локальных зарядов (q) и энергии связи ($E_{\text{св}}$). Для установления отклонения структуры от плоской структуры, составленной только из атомов C, и определения кривизны структуры углеродного материала вычислены разность между максимальными и минимальными значениями длины связи (Δl), валентного угла ($\Delta\Theta$) и локального заряда (Δq) для структур $C_{46}N_{14}H_{10}$, $C_{44}N_{16}H_{12}$, $C_{44}N_{16}H_{22}$, $C_{42}N_{18}H_{14}$.

Установлено, что увеличение содержания азота и содержания водорода в структуре термообработанного ПАН приводит к увеличению изменения величин длины связи, валентных углов и локальных зарядов, характеризующих различие в энергии сродства атомов к электрону, и способствует искривлению структуры углеродного материала и уменьшению энергии связи.

Модель выбранной структуры полимера подтверждается с помощью метода РФЭС, где пики для C1s ($E_{\text{св.}}=284,8$ эВ) и N1s ($E_{\text{св.}}=398,6$ эВ) соответствуют структуре термообработанного ПАН. Результаты расчета отражают изменения состава термообработанного ПАН при ИК-нагреве. При увеличении температуры ИК-нагреве ПАН до 600 °C концентрация атомов C увеличивается до 79,0 ат.%, а атомов N уменьшается до 18,0 ат.% в полимере по данным Оже-спектроскопии, полученным на спектрометре РНІ-680.

Выполнено моделирование структуры термообработанного ПАН в зависимости от содержания атомов O. Для квантово-химических расчетов выбраны структуры $C_{45}N_{14}OH_{12}$, $C_{44}N_{14}O_2H_{14}$, $C_{43}N_{14}O_3H_{16}$, $C_{41}N_{14}O_4H_{18}$. Установлено, что увеличение содержания кислорода от 1 до 4 атомов в структуре термообработанного ПАН приводит к увеличению изменения величин длины связи, валентного угла и локального заряда, характеризующих различие в энергии сродства атомов к электрону, и способствует искривлению структуры термообработанного ПАН и уменьшению $E_{\text{св}}$.

Квантово-химические расчеты подтверждены с помощью методов ИК-

В результате MNDO-расчетов установлены значения длин связи (l), валентных углов (Θ), локальных зарядов (q) и энергии связи ($E_{\text{св}}$). Для установления отклонения структуры от плоской структуры, составленной только из атомов C, и определения кривизны структуры углеродного материала вычислены разность между максимальными и минимальными значениями длины связи (Δl), валентного угла ($\Delta\Theta$) и локального заряда (Δq) для структур $C_{46}N_{14}H_{10}$, $C_{44}N_{16}H_{12}$, $C_{44}N_{16}H_{22}$, $C_{42}N_{18}H_{14}$.

Установлено, что увеличение содержания азота и содержания водорода в структуре термообработанного ПАН приводит к увеличению изменения величин длины связи, валентных углов и локальных зарядов, характеризующих различие в энергии сродства атомов к электрону, и способствует искривлению структуры углеродного материала и уменьшению энергии связи.

Модель выбранной структуры полимера подтверждается с помощью метода РФЭС, где пики для C1s ($E_{\text{св.}}=284,8$ эВ) и N1s ($E_{\text{св.}}=398,6$ эВ) соответствуют структуре термообработанного ПАН. Результаты расчета отражают изменения состава термообработанного ПАН при ИК-нагреве. При увеличении температуры ИК-нагреве ПАН до 600 °C концентрация атомов C увеличивается до 79,0 ат.%, а атомов N уменьшается до 18,0 ат.% в полимере по данным Оже-спектроскопии, полученным на спектрометре РНІ-680.

Выполнено моделирование структуры термообработанного ПАН в зависимости от содержания атомов O. Для квантово-химических расчетов выбраны структуры $C_{45}N_{14}OH_{12}$, $C_{44}N_{14}O_2H_{14}$, $C_{43}N_{14}O_3H_{16}$, $C_{41}N_{14}O_4H_{18}$. Установлено, что увеличение содержания кислорода от 1 до 4 атомов в структуре термообработанного ПАН приводит к увеличению изменения величин длины связи, валентного угла и локального заряда, характеризующих различие в энергии сродства атомов к электрону, и способствует искривлению структуры термообработанного ПАН и уменьшению $E_{\text{св}}$.

Квантово-химические расчеты подтверждены с помощью методов ИК-

спектроскопии и Оже-спектроскопии. По данным Оже-спектроскопии установлено, что при увеличении температуры ИК-нагрева полимера от 600 до 900 °С увеличивается содержание С, и уменьшается содержание N и O.

С помощью метода минимизации свободной энергии Гиббса были исследованы реакции восстановления Ag при нагреве с помощью продуктов деструкции полимера: H₂, CO, C₂H₄. Возможные реакции восстановления Ag при нагреве композита AgNO₃/ПАН подтверждены с помощью данных метода термогравиметрического анализа (ТГА), используя установку Discovery TGTM (TA Instruments, США). В случае композита Ag80/ПАН при 280⁰С получается только Ag, установленное методом рентгенофазового анализа (РФА).

С помощью УФ и видимой спектроскопии установлено, что при растворении AgNO₃ в диметилформамиде (ДМФА) при 25⁰С появляется полоса поглощения около $\lambda=300$ нм, которая связана с взаимодействием Ag⁺ с группами -CN полиакрилонитрила и образованием комплексного соединения Ag[CN]₂NO₃ между металлом и нитрильными группами полимера. Этот комплекс обеспечивает предшествующее соединение для синтеза наночастиц Ag. После выдержки при 70⁰С раствора AgNO₃ и ПАН в диметилформамиде (ДМФА) в области $\lambda=380\div407$ нм появляется полоса абсорбции, отвечающая за возникновение наночастиц Ag, которые стабилизируются комплексной химической связью с нитрильными группами -CN полимера.

После ИК-нагрева при 80, 300, 450 и 700⁰С композита Ag/полиакрилонитрил (ПАН) с C_{Ag}=10 масс. % (нанокомпозит Ag10/ПАН) методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и РФА установлено образование наночастиц Ag с размером около 20 нм.

Проведено исследование химических превращений в нанокомпозите Ag/полиакрилонитрил методом ИК-спектроскопии. ИК-спектр композита AgNO₃/ПАН после ИК-нагрева при 80⁰С определяет пик ($\nu=2160$ см⁻¹), который объясняет механизм стабилизации наночастиц Ag в полимере

благодаря образованию комплексной химической связи между Ag и нитрильными группами полимера.

Автор изучил кинетические и термохимические зависимости методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установках Discovery TGTM (TA Instruments, США) и Q20 (TA Instruments, США). При нагреве композита AgNO₃/ПАН AgNO₃ наблюдаются две этапа процесса. Для первого (80-180 °С) и второго (180-270 °С) этапов процесса рассчитаны значения $E_a=94,0 \cdot \text{кДж/моль}$, $k_0=6,7 \cdot 10^8 \text{ мин}^{-1}$ и $E_a=17,4 \cdot \text{кДж/моль}$, $k_0=2,4 \cdot 10^8 \text{ мин}^{-1}$, соответственно. Установлено, что на первом этапе процесс лимитируется кинетической стадией, а на втором - процесс лимитируется диффузионной стадией согласно рассчитанным значениям E_a . AgNO₃ ускоряет процесс превращений в композите по данным ДСК. Это подтверждается экзотермическим тепловым эффектами, измеренными с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Эти экзотермические эффекты связаны с деструкцией ПАН и с химическими превращениями композита AgNO₃/ПАН, содержащими деструкцию ПАН и восстановление Ag.

Полученные результаты исследований позволили разработать метод синтеза нанокompозита Ag/полиакрилонитрил при помощи ИК-нагрева композита AgNO₃/полиакрилонитрил. Для синтеза нанокompозита Ag/ПАН был использован ИК-нагрев композита AgNO₃/ПАН с использованием установок ИК-нагрева «Фотон» и «QHC-P610CP». Нанокompозит Ag/ПАН применен для низкотемпературного соединения диодных, триодных структур с молибденовыми термокомпенсаторами при изготовлении силовых полупроводниковых приборов при 280 °С под давлением 1 кг/мм². Установлено, что композит с наночастицами Ag приводит к получению бездефектного соединения и образованию однородной пленки Ag, которое подтверждено с помощью рентгеновского микротомографа и результатами химического анализа с помощью методов атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), хроматографии и рентгеновского микроанализатора

(РМА) INCA-350. По данным методов химического анализа в полученных образцах при 280⁰С концентрация Ag была больше 95 масс.%.

В результате проведенных исследований получены результаты, отличающиеся **научной новизной**:

- впервые теоретически и экспериментально обоснован способ синтеза наночастиц Ag в полиакрилонитриле с помощью физико-химических процессов в композите AgNO₃/ПАН под действием ИК-нагрева на автоматизированных установках «Фотон» и «QHC-P610CP» (Ноу-Хау №33-249-2013 ОИС);

- впервые с помощью полуэмпирической расчетной схемы MNDO для структуры термообработанного ПАН установлено, что увеличение атомов N, H и O уменьшает термостабильность ПАН. Влияние атомов N и O на термостабильность структуры полимера и результаты расчета экспериментально подтверждены с помощью методов РФЭС, Оже- и ИК-спектроскопии;

- впервые на основе изучения кинетики и механизма образования при ИК-нагреве наночастиц Ag в ПАН, содержащем AgNO₃, установлено, что деструкция композита AgNO₃/ПАН начинается при 70⁰С, которая характеризуется лимитирующей кинетической стадией ($E_a=94$ кДж/моль), распадом комплекса Ag[CN]₂NO₃ и выделением H₂ и CO, способствующим восстановлению ионов Ag⁺ и образованию наночастиц Ag с размером около 20 нм.

Практическая ценность полученных результатов определяется разработкой основ технологии синтеза нанокompозита Ag/ПАН при ИК-нагреве композита на основе ПАН и AgNO₃ с использованием автоматизированных установок «Фотон» и «QHC-P610CF». Синтезированный при ИК нагреве нанокompозит Ag/ПАН способен соединять при 280⁰С и P=1 кг/см² диодные, триодные структуры с молибденовыми термокомпенсаторами. (Акт о применении синтеза полимерного композита с наночастицами серебра в технологии изготовления

материала для сплавления компонентов электронных устройств. ОАО «Приокский завод цветных металлов»).

Выводы и рекомендации диссертации имеют **важное значение для науки и практики** технологии производства материалов и приборов электронной техники, в частности, материалов, используемых при сплавлении структур полупроводниковых устройств

Диссертация является хорошо структурированной, автореферат правильно и полно отражает содержание работы. **Задачи исследования соответствуют поставленной цели и результатам работы.** Содержание диссертации отражено в 14 научных работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК по специальности, 8 статей в сборниках материалов и докладов международных конференций. По теме диссертации получено 1 Ноу-Хау и акт о применении.

Тема диссертации "Разработка основ технологии синтеза нанокompозита Ag/полиакрилонитрил при ИК-нагреве" соответствует выбранной специальности 05.27.06 – "Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники".

Представленные в диссертации научные положения и выводы **обоснованы и достоверны**, так как получены с использованием современных методов моделирования и расчета. Полученные результаты подтверждены с помощью экспериментальных исследований, проведенных на современном оборудовании, и опубликованы в рецензируемых журналах, содержащихся в списке ВАК.

Несмотря на достоинства диссертации, следует отметить следующие замечания:

- моделирование структуры термообработанного ПАН определило зависимость термостабильности структуры полимера от содержания атомов N и O, но более информативным для этой работы было бы исследование зависимости параметров структуры композита Ag/ПАН (длина связи,

валентные углы, локальные заряды, энергии связи) от содержания атомов N и O;

- автор в 3 главе диссертации анализирует синтез нанокompозита Ag/ПАН при ИК-нагреве ограниченным количеством химических реакций. При этом отсутствует реакция образования AgOH, которая объясняет возникновение Ag₂O;

- исследование применения нанокompозита Ag/полиакрилонитрил в технологии сплавления компонентов электронных устройств не содержит технических характеристик соединения (электрическое сопротивление, механические характеристики, термостабильность) благодаря слою Ag, обеспечивающему сплавление;

- следует отметить отсутствие патента по теме работы, особенно учитывая высокую практическую значимость рассматриваемой проблемы.

Указанные замечания не снижают общий высокий научный уровень работы. Таким образом, можно сделать заключение, что по своей научной новизне и практической значимости диссертация соответствует требованиям ВАК РФ согласно п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства РФ п. 23 (№ 842, от 24 сентября 2013 г.), а ее автор Нгуен Хонг Виет, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 - «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Д.т.н., профессор, зав. лабораторией
физикохимии и технологии алюминия
ИМЕТ РАН



Ю.А.Лайнер

Лайнер Юрий Абрамович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии

и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Адрес: 119991, Москва, Ленинский пр., д. 49.

т. 8(499) 135-62-56

Электронная почта: lainer4@yandex.ru

Подпись д.т.н., профессора ИМЕТ РАН Лайнера Юрия Абрамовича

заверяю



Ю. А. Лайнер секретарь
ИМЕТ РАН

Ю. А. Лайнер

О. Н. Юмина

Сведения об официальном оппоненте

Фамилия, имя, отчество	Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Полное наименование организации, являющейся основным местом работы, занимаемая должность	Список основных публикаций по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях на последние 5 лет (не более 15 публ.)
Лайнер Юрий Абрамович	Доктор технических наук, металлургия черных, цветных и редких металлов	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Тешлов О.А., Кореновский Н.Л., Лайнер Ю.А. Термогравиметрическое изучение процессов дегидратации и с восстановления красного шлама / Металлы 2015. № 1. С. 14-21. 2. Терехова М.В., Горичев И.Г., Лайнер Ю.А., Артамонова И.В., Русакова С.М. Исследование адсорбции дихромат-ионов на поверхности красного шлама / Металлы. 2014. № 4. С. 13-16. 3. Крамер С.М., Горичев И.Г., Лайнер Ю.А., Артамонова И.В., Терехова М.В. Расчет растворимости TiO₂ и титанатов в растворах серной кислоты / Металлы. 2014. № 5. С. 28-31. 4. Кузин А.В., Горичев И.Г., Батраков В.В., Лайнер Ю.А. Электрохимические закономерности катодного восстановления магнетитового электрода в растворах серной и фосфорной кислот // Металлы. 2014. № 1 С. 40-45. 5. М.В. Терехова, И.Г. Горичев, Ю.А. Лайнер, И.В. Артамонова И.В., С.М. Русакова Исследование адсорбции дихромат-ионов на поверхности красного шлама // Металлы. 2014. №4. С. 13-16. 6. Кузин А.В., Горичев И.Г., Лайнер Ю.А. Особенности стимулирующего действия фосфат-ионов на кинетику растворения оксидов железа в кислой среде // Металлы. 2013 г. № 5 С. 24-30. 7. Голодובה Е.Г., Горичев И.Г., Лайнер Ю.А., Козлов К.В. Сравнение кинетических закономерностей растворения бокситов, оксидов, гидроксидов алюминия и железа (III) в хлороводородной кислоте

- // Металлы. 2013. № 4. С. 31-37.
8. О.А. Теплов, Ю.А. Лайнер Скорость восстановления оксидов железа красного шлама водородом и конвертированным газом // Металлы. 2013. № 1. С. 32-40.
9. Н.А. Распопов, В.П. Корнеев, В.В. Аверин, Ю.А. Лайнер, Д.В. Зиновьев, А.Г. Дюбанов Восстановление оксидов железа при пирометаллургической переработке красных шламов // Металлы. 2013. № 1. С. 41-45.
10. Ю.А. Лайнер, Г.А. Мильков, А.С. Тужилин, С.П. Перехода, Т.Н. Ветчинкина Перспективы комплексной переработки алюминийсодержащих отходов с получением глинозема, коагулянтов и стройматериалов // Экология и промышленность России 2013. № 4. С. 10-15.
11. А.С. Тужилин, Ю.А. Лайнер, Г.А. Мильков, Комплексная переработка алюминийсодержащего шлама с получением глинозема, коагулянтов и стройматериалов // Химическая технология. 2013. № 4. С. 219-225.
12. Беляк А.А., Жаворонкова В.И., Смирнов А.Д., Лайнер Ю.А., Мильков Г.А. Изучение коагулирующей способности новых алюминийсодержащих коагулянтов для очистки природных вод // Водоснабжение и санитарная техника. 2013. № 5. С. 32-36.
13. Годунов Е.Б., Артамонова И.В., Горичев И.Г., Лайнер Ю.А. Влияние шавелевой кислоты на кинетику растворения оксидов марганца // Металлы. 2012. № 6. С. 22-30.
14. Якушева Е.А., Горичев И.Г., Атанасян Т.К., Лайнер Ю.А. Кинетика растворения оксидов кобальта, никеля и железа в серной кислоте // Металлы. 2012. № 2. С. 35.
15. Гололобова Е.Г., Горичев И.Г., Лайнер Ю.А.,

			<p>Скворцова И.В. Использование виртуальных изотерм для описания адсорбции однозарядных ионов (Na^+, Cl^-) с учетом строения двойного электрического слоя на границе оксид алюминия/электродит // Естественные и технические науки. 2012. №4. С. 83-88.</p>
--	--	--	---

Официальный оппонент
Зав. лабораторией «Физикохимии и технологии алюминия»
проф., д.т.н.

Подпись, удостоверяю
Ученый секретарь ИМЕТ РАН
к.т.н.

(печать)



Лайнер Ю.А.
Фомина О.Н.