

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"

В диссертационной работе Нгуен Хонг Виета фактически речь идёт о получении металлонанолненных композитов. Эта область исторически возникла одновременно с областью химии полимеров в 60 годах XX века и до сегодняшнего времени не утратила научного и практического интереса. Двухфазные металлополимеры обладают рядом ценных физико-химических и механических свойств. Они широко применяются в различных современных высокотехнологичных областях промышленности, которые указаны в диссертации.

Наиболее распространенными методами получения полимеров, наполненных металлами, являются: 1 - механическое смешивание порошков металлов с порошками полимеров; 2 – высокодисперсные порошки металлов смешиваются с жидкими неотвержденными полимерами; 3 – коагуляция суспензий порошков металлов в растворах термопластичных смол и др.

Все методы смешивания через раствор имеют ряд существенных недостатков. Главными из них являются: неравномерное распределение твердых частиц в матрице, их различная величина и наличие на поверхности металлических частиц оксидных плёнок. Несмотря на множество методов уменьшения и предотвращения этих процессов в большинстве из них они остаются непреодоленными.

Применённый в работе метод синтеза нанокompозита Ag/полиакрилонитрил (ПАН) с помощью ИК-нагрева лишён этих недостатков и поэтому его исследование и разработка являются актуальными и перспективными.

Целью диссертационной работы Нгуен Хонг Виета явилась разработка научных и технологических основ синтеза нанокompозитов Ag/ПАН при ИК-нагреве ПАН в материалах для соединения элементов электронных устройств.

Для достижения цели диссертантом были поставлены и решены следующие **задачи**:

- изучить кинетику и механизм химических превращений в композите на основе ПАН и AgNO_3 в зависимости от температуры и концентрации солей AgNO_3 ;
- изучить влияния содержания атомов азота, водорода, кислорода в термообработанном ПАН на стабильность химической структуры при ИК-нагреве с помощью полуэмпирической квантово-химической расчетной схемы MNDO (модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием);
- исследовать возможность образования наночастиц Ag в ПАН в диапазоне температур $100 \div 300$ °C с помощью термодинамических расчетов;
- изучить зависимость свойств (структуры, морфологии, химического состава, удельной электропроводности, фазового состава) нанокompозита Ag/ПАН от условий ИК-нагрева (температуры, концентрации соли AgNO_3 , скорости ИК-нагрева, времени выдержки при ИК-нагреве) с целью контролируемого синтеза материала с заданными свойствами;
- разработать основы технологии нанокompозита Ag/ПАН с контролируемыми свойствами на основе результатов исследования кинетики и механизма превращений в нанокompозите Ag/ПАН при ИК-нагреве, структуры, электрофизических и физико-химических свойств нанокompозита Ag/ПАН;
- разработать на основе нанокompозита Ag/ПАН материал для соединения элементов электронных устройств.

Всесторонний анализ существующих методов синтеза композитов на основе частиц Ag (глава 1) с использованием химических фотоинициаторов, γ -облучения, облучения ртутной лампой и др. в различных матрицах дает практически полное представление о современном состоянии вопроса, поставленного в диссертации. Тем самым обосновываются основные физико-химические подходы к экспериментам, которые используются в работе, и увеличивается наглядность и оригинальность полученных результатов. Вместе с этим, представляется важным в выводах главы 1 дать четкое перечисление физико-химических и технологических преимуществ ИК-нагрева для синтезируемого композита Ag/ПАН. Тем более, что ИК-нагрев уже применялся ранее для аналогичных целей.

В экспериментальных главах 2 и 3 можно отметить следующие важные результаты.

1. Впервые с помощью моделирования структуры термообработанного ПАН (ТПАН) с использованием модели молекулярного кластера и адаптивной квантово – химической полуэмпирической схемы MNDO были получены значения энергии связи, длины связи, валентных углов и локального заряда атомов для ТПАН и их зависимости от содержания атомов N, H и O. Эти результаты подтверждены экспериментально методами РФЭС, Ожэ и ИК – спектроскопии.

2. Далее в диссертации подробно (гл 3) изучаются фазовый состав (РФА), структура (СЭМ), состав поверхности (РФЭС), оптические свойства, кинетика химических превращений в системе Ag/ПАН/ ДМОФА (п 3.1.5) и др (п. 3.1.6-3.11) при ИК-нагреве.

Это позволило:

установить химические реакции восстановления Ag некоторыми газообразными продуктами деструкции ПАН (H, H₂, CO);

выбрать оптимальные температуры разложения ПАН с различным содержанием AgNO_3 (5, 10, 15, 20, 80 % масс) и с учётом изменения размеров частиц, которые не превышают 30 нм;

установить соотношения кристаллической и аморфной фаз в композите и в частицах Ag;

установить уменьшение удельного сопротивления в ТПАН при увеличении температуры нагрева от 600 до 750°C (табл. 3.9) композита с возрастанием содержания Ag от 5 до 15% масс., а также увеличение электропроводности от 2,94 до 12,37 См/см при увеличении концентрации металла в тех же пределах и др.

3. В результате предложен механизм разложения ПАН и образование нанометровых частиц Ag под действием ИК-нагрева, состоящий из ряда параллельных и последовательных гомогенных и гетерогенных химических реакций при 80°C (стр. 96).

4. На основе представленных результатов анализа кинетики, механизма реакций превращения в композите, результатов исследования структуры, физических и химических свойств в процессе синтеза нанокompозита Ag/ПАН при помощи ИК-нагрева ПАН была разработана технологическая схема его синтеза

Эта технологическая схема в свою очередь легла в основу выбора оптимальных стадий синтеза нанокompозита Ag/ПАН и их режимов: температуры, времени ИК-нагрева и др (табл. 4.1). Тем самым фактически была решена поставленная задача создания физико-химических основ технологии синтеза нанокompозита Ag/ПАН.

Достоверность результатов, полученных с использованием более 15 современных методов исследования, не вызывает сомнений и подтверждается взаимодополняющими экспериментальными данными. Не вызывает сомнений и обоснованность выводов и положений, выносимых на защиту.

Целый ряд результатов, полученных в диссертационной работе Нгуен Хонг Виета, несомненно обладает **научной новизной**:

- впервые теоретически и экспериментально обоснован способ синтеза наночастиц Ag в полиакрилонитриле с помощью физико-химических процессов в композите $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ 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 AgNO_3 , установлено, что деструкция композита $\text{AgNO}_3/\text{ПАН}$ начинается при 70°C , которая характеризуется лимитирующей кинетической стадией ($E_a=94$ кДж/моль), распадом комплекса $\text{Ag}[\text{CN}]_2\text{NO}_3$ и выделением H_2 и CO, способствующим восстановлению ионов Ag^+ и образованию наночастиц Ag с размером около 20 нм.

Следует особо отметить четкую логику построения работы и взаимосвязь решаемых задач, вытекающих друг из друга. Это обеспечивает убедительность и последовательность результатов, их достоверность и внутреннее **структурное единство** работы.

Весьма существенной положительной отличительной особенностью примененного в работе метода синтеза композита является отсутствие в момент синтеза контакта твердых частиц с атмосферой и жидкой средой. Химические реакции восстановления ионов Ag протекают в объеме деструктурируемого полимера. Это сразу решает многие проблемы, а именно:

на поверхности зародышей частиц не образуются оксидные пленки Ag_2O , возможные гидраты AgOH ; нивелируются процессы смачивания поверхности частиц; увеличивается однородность размера частиц именно нанометрового уровня, растущих из разряжаемых ионов Ag^+ ; отсутствуют проблемы агрегации частиц и другие.

Дальнейшее развитие метода может идти, например в направлении использования УЗ колебаний различной мощности и длительности. При этом будут уменьшаться диффузионные ограничения в распределение частиц по объему ПАН и увеличиваться количество зародышей одновременно с уменьшением времени зародышеобразования, а также возрастет возможность получения концентрированных по серебру композиций. Последняя рекомендация прямо согласуется с разделом 3.4 диссертации, где показано, что увеличение концентрации AgNO_3 в исходном композите от $\text{Ag}20/\text{ПАН}$ до $\text{Ag}80/\text{ПАН}$ замедляет скорость образования частиц Ag , приводит к возрастанию температуры и увеличению времени их образования.

Диссертация хорошо оформлена, содержит необходимое количество иллюстративного материала, соответствующего большим и малым экспериментальным решениям.

Автореферат в полной мере отражает основное содержание диссертации.

Количество публикаций по материалам диссертации представляется достаточным.

Несмотря на очевидные достоинства диссертационной работы, она не лишена недостатков.

1. Не дано четкого определения, в чем заключается синергетический эффект в превращениях в ПАН при ИК-нагреве. Напрмер, с учетом общепринятого его понимания, данном в книге И.Пригожина и И.Стенгерса “Порядок из хаоса”. М. КонКнига. 2005. 296 с.

2. При обширном экспериментальном материале выводы по главам 2 и 3 даны очень скудно и не развернуто, что маскирует понимание частных результатов, их сопоставляемости в совокупности и создает трудности обобщающего характера, вызывая необходимость многократного обращения к тексту.

3. К недостаткам изложения можно отнести: многочисленные повторы в диссертации (стр.25 и др.) и автореферате; на рис. 1.10 на кривой б не указаны D- и G-пики; непонятный стиль в первом абзаце на стр.27; ошибка в пунктуации в последнем предложении второго абзаца на стр 30 искажает его смысл; неудачно выбранное слово “выгодные” в первом и втором абзацах на стр. 6, где уместно сказать “ценные” или “характерные”; таблица 2.7 (стр. 50) озаглавлена «Фазовый состав ТПАН при $T > 200^{\circ}\text{C}$ », в то время как в тексте ее интерпретация идет как значения параметров фазового состава ТПАН, полученные “при увеличении длительности облучения при 200°C ; отсутствие коэффициента 2 в уравнении 3.20 стр 65.

Как следует из текста диссертации, под **практическим применением** ее результатов следует понимать первоначальную апробацию полученных при 280°C соединений типа Mo-(Ag/полимер)-Mo и Si-(Ag80/ПАН)-Mo для диодных структур. Это требует дальнейшего развития.

Сделанные замечания не затрагивают основных защищаемых результатов и положений и не снижают научной и практической значимости диссертационной работы Нгуен Хонг Виета.

По материалам диссертации опубликовано 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.

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., с.н.с.,

ИОФ РАН

А.С.Артемов

Артемов Александр Серафимович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН)

Адрес: 119991, Москва, ул. Вавилова, 38,

т. 84995038379

Электронная почта: artpoliofan@mail.ru

Подпись д.т.н., с.н.с. ИОФ РАН Артемова Александр Серафимовича заверяю

Учёный секретарь Института общей физики им.АМ Прохова РАН

д.ф.-м.н



С.Н.Андреев

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 за последние 5 лет (не более 15 публ.)
Артемов Александр Серафимович	Доктор технических наук по специальности 05.27.06 – "Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники"	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук	<ol style="list-style-type: none"> 1. Артемов А.С. Механохимический аспект технологии химико-механического полирования материалов. // Химия в интересах устойчивого развития, 2013. Т.21. №6. С.615-622. 2. Артемов А.С. Химико-механическое полирование материалов // Российские нанотехнологий. 2011. Т.6, №7-8. С.54-73 3. Айтхожин С.А., Артемов А. С., Белоусов П. С., Бобылев М. А., Кавицер Е. В., Лобченко В. Е., Петров К. П., Темиров Ю. Ш., Фарафонов С. Б. Выращивание эпитаксиальных слоев GaAs на подложках NiSb // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 2. С.121-125

			<p>4. Чаплыгин А.Н., Артёмов А.С. Влияние химико-механического нанополитирования (ХМП) кристаллов $\text{Bi}_2\text{SiO}_2\text{O}$ на фотоотклик.//Нанотехнологии - производство. 2011. №4. С 57-63.</p> <p>5. Артёмов А.С., Фарафонов С.Б. Химико-механические полирование меди // Физика и химия обработки материалов. 2011. №2. С.60-64.</p>
--	--	--	---

Официальный оппонент

Д.т.н., с.н.с.,
ИОФ РАН

А.С.Артемов

Артемов Александр Серафимович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН)

Адрес: 119991, Москва, ул. Вавилова, 38,
т. 84995038379

Электронная почта: artroliofan@mail.ru

Подпись Д.т.н., с.н.с. ИОФ РАН Артемова Александр Серафимовича заверяю
Учёный секретарь Института общей физики им.АМ Прохорова РАН
д.ф.-м.н

С.Н.Андреев

