

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Балашова Юрия Юрьевича «Твердофазные превращения в пленках Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Актуальность работы

Используемые в электронике пленочные системы обычно содержат больше одного слоя с определенным химическим составом, и, как правило, неравновесны. Эта неравновесность многослойных пленок приводит к протеканию реакций (часто нежелательных) на границах раздела при изготовлении пленочных элементов, либо в процессе эксплуатации. В связи с этим изучение стабильности разных тонкопленочных систем, а также исследование твердофазных реакций на интерфейсе, являются актуальными задачами. Свойства пленок и объемных тел, выполненных из аналогичных материалов, часто сильно отличаются. Работа Балашова Ю.Ю., посвященная исследованию продуктов твердофазных реакций в пленках Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu, общей толщиной до 1 мкм, является примером исследования твердотельных превращений в пленках и, несомненно, актуальна.

Кроме фундаментальных предпосылок к изучению, каждая из исследуемых систем используется при решении различных прикладных задач. Например, система Sn/Cu является основой для изучения процессов, связанных с местами пайки, и помогает решать задачи о стабильности паяных соединений. Система Sn/Fe включает ряд интерметаллидов, интересных в силу их магнитных свойств. Интерметаллиды Cu_6Sn_5 , FeSn_2 и FeSn , стабильные при комнатной температуре, находят полезными при использовании их в качестве анодов Li-ионных твердотельных элементов питания.

Оценка проведенного исследования и полученных результатов

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и задачи, раскрываются новизна, научное и практическое значение результатов, а также приведены сведения об апробации работы.

1-ая глава содержит обзор особенностей как свойств пленок, так и происходящих в них твердофазных реакций. Приводятся экспериментально выявленные размерные зависимости свойств пленок. Описаны термодинамические и кинетические методы оценки твердофазных реакций.

Отдельное внимание уделено некоторым недавно установленным особенностям реакций, протекающих в пленках.

Во 2-ой главе описаны используемые методы получения и исследования образцов. Выбранные методы обоснованы либо скоростью и надежностью получаемых результатов, либо относительной новизной подхода к эксперименту.

3-я глава посвящена результатам исследований реакций в пленках Sn/Cu. Показано, что температурное поведение электросопротивления, не может быть объяснено только формированием интерметаллидов. Установлено, что первой на интерфейсе Sn/Cu формируется высокотемпературная метастабильная фаза η -Cu₆Sn₅. Выполнено исследование образцов, с помощью электронного просвечивающего микроскопа, при непрерывном нагреве образца непосредственно в колонне микроскопа. Установлено, что первой на интерфейсе Sn/Cu формируется высокотемпературная метастабильная фаза η -Cu₆Sn₅. Выполнено исследование образцов, с помощью электронного просвечивающего микроскопа, при непрерывном нагреве образца непосредственно в колонне микроскопа. Эти исследования, например, позволили установить энергию активации формирования E_a соединения Cu₆Sn₅ (35 кДж/моль), формирование которого начинается при 95 °С.

В главе 4 описаны исследования твердотельных превращений в пленках Sn/Fe. Установлена последовательность формирования фаз в системе, по мере повышения температуры ее нагрева. Полученная последовательность анализируется согласно предположению, что суммарная энергия системы должна понижаться при каждом появлении новой фазы или исчезновении старой. Анализ показал, что установленная последовательность формирующихся фаз не противоречит термодинамическим данным, полученным другими научными группами. С помощью рентгеноструктурного анализа показано, что в образцах Sn/Fe общей толщиной 300 нм, после их отжига в течение 1 часа при температурах 600 °С и выше, достигается концентрация Sn растворенного в слое Fe, равная предельной растворимости Sn в решетке α -Fe, согласно диаграмме фазового равновесия. В результате делается заключение, что в исследуемых образцах достигается фазовое равновесие после их отжига в течение 1 часа и температуре от 600 °С. Показано, что в пленках Sn/Fe, формирование изолированных островков (~2-3 мкм), равномерно распределенных по площади подложки, наблюдаются после отжига в течение 1 часа при температуре 800 °С.

В главе 5 приведены результаты исследования реакций в пленках Sn/Fe/Cu. Показано, что отжиг пленки Sn/Fe/Cu в течение 40 минут при температурах 100 – 500 °С приводит к концентрации олова в твердом растворе

α -Fe, соответствующей предельной равновесной растворимости Sn в α -Fe, при температурах равных температурам отжига. На примере диффузии Sn в решетке α -Fe показано, что в пленках с данными толщинами слоев (общая толщина пленок до ~ 1 мкм) скорость атомного переноса превосходит на порядки скорость диффузии, установленную другими авторами на образцах с характерной толщиной слоя от сотен мкм. С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено взаимное расположение слоев фаз, сформировавшихся при различных температурах отжига. Интересным наблюдением стало нетривиальное расположение слоев Fe/FeSn₂, сформированное в образце после его отжига в течение 40 минут при 150 °С, которое является инвертированным к изначальному расположению Sn/Fe. Рассчитанное температурное поведение электросопротивления $R(T)$ пленки Sn/Fe/Cu хорошо согласуется с экспериментальными данными.

В Заключение сформулированы основные результаты. К наиболее важным результатам можно отнести следующее. Исследована стабильность тонкопленочных систем Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu и условия приведения их к фазовому равновесию. На примере пленок Sn/Fe/Cu показан и изучен эффект связанный с инверсией в расположении продуктов реакции, предложена схема протекания реакций, которая получила термодинамическое обоснование, кинетическую оценку а также подтверждение через согласование расчетного температурного поведения электросопротивление $R(T)$ с экспериментально измеренным ходом $R(T)$.

Научная новизна работы заключается в разработке детальных схем протекания твердофазных реакций для пленок систем Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu в температурном диапазоне до 800°С, которые имеют **практическую значимость** и могут быть использованы в технологических процессах производства микроэлектроники и литий-ионных батарей.

Достоверность и обоснованность проведенных исследований подтверждается использованием комплекса современных методов исследования, современного оборудования, а также анализе результатов и сопоставлении с известными литературными и экспериментальными данными.

Автореферат диссертации в полной мере отражает основное содержание работы.

В качестве **замечаний** можно отметить следующее.

1. Чем обусловлен выбор толщины слоев исследуемых объектов?

2. Часть результатов получена в ходе in-situ по нагреву образцов в колонне просвечивающего электронного микроскопа. Известно, что при нагреве пленочных объектов происходит их деформация, которая приводит к смещению объекта их фокальной плоскости объективной линзы, что в свою очередь приводит к смещению плоскости сечения сферы Эвальда в обратном пространстве и к изменению положений дифракционных пиков. Такие искажения могут привести к ошибочной идентификации фаз. Но в главе 2, стр.37 и в тексте глав 3-5 нет упоминания о корректировке фокуса в процессе экспериментов. Каким образом проверялись дифракционные данные, полученные в ходе таких исследований?
3. В Главе 5, рисунок 5.5 приведены результаты элементного анализа поперечных срезов, но к сожалению, не приведены исходные энергодисперсионные спектры. Что не позволяет оценить окисление слоев, тогда как, например, на стр. 58 упоминается наличие твердого раствора $Mg_{1-x}Fe_xO_4$. Возможно данные о результатах старения пленок также нуждаются в дополнительном анализе содержания кислорода. Каким образом учитывалась степень окисления образцов?
4. В первой главе на стр.21 упоминаются работы В.Г.Мягова и его группы, но отсутствуют ссылки на источники.
5. В конце главы 4 приводится ссылка на источник А3, отсутствующий в списке источников диссертации. Аналогично ссылки А4-А7 в конце главы 5.
6. В диссертации температура в градусах Цельсия и в Кельвинах, например, стр.70
7. На стр 81 приведена таблица без заголовка, вероятно таблица 8.

Высказанные замечания не изменяют общую положительную оценку диссертации. Работа выполнена в достаточном объеме, полученные результаты уникальны, имеют научную новизну и значимость. Апробация результатов прошла на 4 всероссийских и международных конференциях. Результаты опубликованы в 4 статьях в рецензируемых журналах, входящих в международные базы данных и в перечень ВАК.

Работа Балашова Ю.Ю. представляет собой самостоятельное законченное научно-квалификационное исследование. Результаты, полученные по итогам данной работы, вносят как существенный вклад в понимание закономерностей твердофазных реакций в системах Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu, так и расширяет знание о твердотельных превращениях в тонкопленочных структурах в общем.

Диссертация Балашова Ю.Ю. «Твердофазные превращения в пленках Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu» соответствует требованиям Положения ВАК РФ в соответствии с постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых к кандидатским диссертациям, соответствует паспорту специальности. Считаю, что Балашов Юрий Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук, доцент, профессор департамента информационных и компьютерных систем Института математики и компьютерных технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный федеральный университет»; 690922, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10, Тел. 8 (423) 265 24 24; e-mail: pustovalov.ev@dvfu.ru

«28» мая 2025 г.



Пустовалов Евгений Владиславович



Сведения об официальном оппоненте:

Ф.И.О.: Пустовалов Евгений Владиславович

Ученая степень и шифр специальности: доктор физико-математических наук, 01.04.07.

Ученое звание: доцент

Почтовый адрес: 690922, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10

E-mail: pustovalov.ev@dvfu.ru

Тел.: 8 (423) 265 24 24

Место работы (организация, структурное подразделение, институт, кафедра, лаборатория):

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет», Институт математики и компьютерных технологий.

Должность: профессор департамента информационных и компьютерных систем.

Список работ по теме диссертации за последние пять лет (2021 – 2025г.):

1. Effect of TiO₂ nanoparticles on the photocatalytic properties of PEO coatings on Mg alloy /D.V. Mashtalyar, I.M. Imshinetskiy, K.V. Nadaraia [et al.]// J. Magnes. Alloy., 2023, V. 11, Iss. 2, PP. 735-752, <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.10.021>.
2. Direct laser printing of high-resolution physically unclonable function anti-counterfeit labels. / V. Lapidas, A. Zhizhchenko, E. Pustovalov, D. Storozhenko, A. Kuchmizhak // Appl. Phys. Lett. 27 June 2022; 120 (26): 261104. <https://doi.org/10.1063/5.0091213>
3. Uniform subwavelength high-aspect ratio nanogratings on metal-protected bulk silicon produced by laser-induced periodic surface structuring. / Kirill Bronnikov, Alexander Dostovalov, Vadim Terentyev [et al.] //Appl. Phys. Lett. 22 November 2021; 119 (21): 211106. <https://doi.org/10.1063/5.0075045>
4. Amorphous alloys atomic structure investigation by means of electron microscopy and diffraction/ Pustovalov E.V., Fedorets A.N., Tkachev V.V. // Key Engineering Materials. – 2021. V. – 887 KEM. – pp. 254-261.

5. Statistical model of a thin film formation/ Kuleshov E.L., Plotnikov V.S., Pustovalov E.V., Ostachenova T.S. // Key Engineering Materials. – 2021. – Т. 887 KEM. – pp. 597-602.

Доктор физико-математических наук, доцент, профессор департамента информационных и компьютерных систем Института математики и компьютерных технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный федеральный университет»

«28» мая 2025 г.

Пустовалов Евгений Владиславович

