

## 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**

Компоненты электроники содержат тонкоплёночные элементы, состоящие из разнородных материалов. Между слоями в процессе производства устройства или его эксплуатации могут протекать твердофазные реакции, что повлияет на работоспособность всего устройства. Работа Балашова Ю.Ю. посвящена изучению стабильности тонкоплёночных систем Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu, и протекающих в них твердофазных реакций. Системы Sn/Cu и Sn/Fe, состоящие из слоёв толщиной несколько сотен микрон, исследуются уже продолжительное время, однако свойства и поведение массивных и нанокристаллических материалов существенно отличаются. Таким образом, работа Балашова Ю.Ю. является актуальной.

Исследование тонкоплёночных систем Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu представляет интерес не только с фундаментальной точки зрения, но и с практической. Например, изучение системы Sn/Cu позволяет получить больше информации о процессах, происходящих в местах пайки и улучшить их стабильность. На интерфейсе Sn/Cu при температурах производства устройств и их эксплуатации образуются интерметаллиды, что приводит к охрупчиванию мест пайки и накоплению внутренних напряжений.

### **Оценка проведенного исследования и полученных результатов**

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

Во Введении обоснована актуальность работы; сформулированные задачи соответствуют поставленной цели; научная новизна, а также теоретическая и практическая значимость результатов работы не вызывают сомнений; приведены основные положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации работы.

В 1-ой главе приведена информация об особенностях физических свойств и структуры тонкоплёночных систем и то, как эти особенности влияют на процесс твердофазной реакции. Описаны термодинамический и кинетический подходы описания твердофазных реакций. Приведена

информация о "правиле первой фазы", предсказывающем фазу, формирующуюся первой в процессе твердофазной реакции на границе раздела разнородных материалов, а также о температуре инициирования процесса твердофазной реакции в различных тонкоплёночных системах. Описаны особенности твердофазной реакции в двухслойных системах (Sn/Cu, Sn/Fe), а также в трёхслойных тонкоплёночных системах, в которых промежуточный слой является химически инертным по отношению к соседним слоям (Au/Co/Cu, Cd/Fe/Au, Cu/Fe/ $\beta$ -CuZn, Pd/Ag/Fe, Ge/Ag/Mn).

Во **2-ой главе** описан метод и условия получения плёночных образцов и режимы вакуумного отжига, в результате которого инициировались твердофазные реакции. Описаны: четырехзондовый метод измерения электросопротивления образцов в процессе их нагрева и охлаждения в условиях высокого вакуума; рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ; просвечивающая электронная микроскопия, метод торсионного магнитометра и др.

**3-я глава** посвящена результатам исследований тонкоплёночной системы Sn/Cu. Измерение электросопротивления образцов, нагреваемых (и охлаждаемых) в условиях высокого вакуума со скоростью 4 °C/мин позволило автору предварительно выделить этапы твердофазных превращений. С помощью рентгенофазового анализа установлено, что по мере повышения температуры нагрева в пленках Sn/Cu формируется гексагональная фаза  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (при отжиге 100 °C в течение 30 минут). Исследована кинетика формирования этого интерметаллида в пленке Sn (55 нм) / Cu (30 нм) с помощью просвечивающего электронного микроскопа при нагреве (4 °C/мин) пленки непосредственно в колонне микроскопа. По итогам этого исследования установлен температурный интервал (95 – 260 °C). Сделана оценка энергии активации (35 кДж/моль) формирования фазы  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Сравнение этой энергии с литературными данными по энергии активации диффузии меди в олове позволило автору сделать вывод о преобладании механизма переноса атомов более быстрого, чем объёмная диффузия, а именно о диффузии по границам зерен и дислокациям. Информация, полученная методом сканирующей электронной микроскопии, позволила оценить форма и размер кристаллитов фазы  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, а также её объёмную долю для образцов нестехиометрического состава.

В **главе 4** представлены результаты исследования плёнок Sn/Fe в которых в результате твердофазной реакции наблюдается формирование последовательности фаз. Установлена последовательность формирования фаз в

зависимости от температуры отжига. Проведён анализ полученной фазовой последовательности на основе термодинамического подхода путём расчёта энергии Гиббса для случая различных интерметаллических соединений Fe-Sn. Показано, что последовательность формирования фаз соответствует принципу последовательного понижения свободной энергии системы (правило ступеней Оствальда).

В главе 5 описаны результаты исследований фазовых превращений в трёхслойных плёнках Sn/Fe/Cu. Измерение зависимости электросопротивления от температуры показало, что начиная от  $\sim 80^\circ\text{C}$  в плёнках идут необратимые процессы. Рентгенофазовый анализ позволил установить последовательность формирования фаз при повышении температуры отжига образцов. С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено взаимное расположение слоев продуктов реакции, сформировавшихся во время отжига при различных температурах. Показано, что после отжига при  $150^\circ\text{C}$  происходит изменение последовательности слоёв с Sn/Fe/Cu на Fe/FeSn<sub>2</sub>/η-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Предложена схема, объясняющая механизм изменения наблюдающейся последовательности слоёв в процессе твердофазной реакции. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что выдержка образца в течение 40 минут при различных постоянных температурах (в диапазоне от 100 до  $500^\circ\text{C}$ ) приводит к изменению параметра решётки α-Fe. Предположено, что это изменение связано с формированием твёрдого раствора олова в решётке α-Fe. Сделаны оценки и показано, что концентрация олова соответствует предельной равновесной растворимости Sn в α-Fe в соответствии с фазовой диаграммой системы Sn-Fe.

В Заключение приведены основные результаты диссертационной работы. К наиболее важным результатам можно отнести следующее. Установлена последовательность формирования фаз при твердофазной реакции в плёночных системах Sn/Cu, Sn/Fe, Sn/Fe/Cu. Показано, что в случае трехслойной плёнке Sn/Fe/Cu после отжига в вакууме при  $150^\circ\text{C}$ , наблюдается изменение последовательности слоёв на Fe/FeSn<sub>2</sub>/η-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Предложена схема реакции, объясняющая механизм изменения наблюдающейся последовательности слоёв в процессе твердофазной реакции.

В качестве **замечаний** следует отметить следующее.

1. В основных положениях, выносимых на защиту, а также в Закл<sup>ю</sup>чении отсутствует информация об атомной пропорции элементов в исследуемых тонкоплёночных системах, что затрудняет понимание

приводимых данных о формировании конкретных фаз и фазовых последовательностей в процессе твердофазной реакции.

2. В положении #3, выносимом на защиту, написано: «отжиг пленки Sn(200 нм)/Cu(30 нм) ... приводит к формированию фаз, соответствующих равновесной диаграмме состояния Cu–Sn», однако, полностью отсутствует информация о конкретных фазах, что делает невозможным проверку этого утверждения.

3. В основных положениях, выносимых на защиту (# 5, 8, 10), автор использует в пределах одного положения различные обозначения фаз: Fe, Fe(001) и  $\alpha$ -Fe, а также Sn и  $\beta$ -Sn, что вводит в заблуждение и не позволяет однозначно трактовать эту информацию.

4. В положении #6, выносимом на защиту, написано: «тонкопленочная система Sn/Fe ... достигает фазового равновесия при отжиге в течение 1 часа при от 550 °C и выше» – не понятно, что автор имеет в виду, т.к. это противоречит информации, приведенной в положении #5, в котором показано, что формирование новых фаз наблюдается при отжигах при 600°C и 700°C.

5. В главе 3, п. 3.2 (стр. 53) автор, делая оценку кинетики химической реакции формирования фазы  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, обсуждает S-образный график зависимости степени превращения в процессе твердофазной реакции от энергии активации  $E$ , скорости превращения  $K_0$  и времени  $t$ , однако не приводит сам график, что затрудняет понимание, каким образом автором получены кинетические константы роста этой фазы. Кроме того, оценка кинетических констант роста фазы  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, сделанная всего по 2-м точкам (начало и конец реакции в процессе непрерывного нагрева образца), может привести к большой погрешности полученных результатов.

6. В главе 5 приведены результаты исследований твердофазных превращений в системе Sn/Fe/Cu. К сожалению в работе не приведены экспериментальные данные (дифракция рентгеновского излучения и поперечные срезы плёнок), полученные от образцов Sn/Fe/Cu после отжига в диапазоне температур  $100 < T < 150$  °C, которые могли бы подтвердить предложенную автором оригинальную схему твердофазной реакции, в результате которой формируется новая последовательность слоёв – Fe/FeSn<sub>2</sub>/ $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>.

7. На стр. 67 на рис. 5.2 на картине дифракции рентгеновского излучения, полученной от пленки Sn(400 нм)/Fe(170 нм)/Cu(300 нм) после нагрева при 100°C, приведены ошибочные обозначения рефлексов, а именно: MgO (004) и Cu(400), расположенных на  $2\theta \approx 21$  и 25°. Скорее всего, они



соответствуют рефлексам, запрещённым правилами погасания: MgO (100) и Cu(100).

8. На стр. 78, приведена Таблица 4, в которой Балашов Ю.Ю., ссылаясь на литературные данные, сделал оценку времени, которое необходимо на формирование в системе Fe/Sn при 150°C слоя FeSn<sub>2</sub> толщиной 820 нм. Полученное автором время варьируется от десятков микросекунд до тысяч лет. Во-первых, возникает вопрос о достоверности использованных автором данных. Так в работе [179], на основании результатов которой Балашов Ю.Ю. делает заключение, что потребуется 2.5 тыс. лет, оценки кинетических параметров процесса твердофазной реакции в системе Fe-Sn сделаны на основании всего 3-х экспериментальных точек, при этом полученных в узком температурном диапазоне (350-410°C), что не могло не привести к огромной ошибке. Во-вторых, некоторые из этих оценок в принципе неверны. На основании работы [48] Балашов Ю.Ю. делает заключение, что потребуется всего  $3.4 \times 10^{-5}$  с, однако на рис.5(a,b) работы [48] приведена информация о зависимости толщины слоя FeSn<sub>2</sub> от времени. В случае отжига при температуре 250°C для формирования слоя толщиной  $\approx 1$  мкм требуется  $\sim 10^4$  с, т.е.  $\approx 3$  часа. Соответственно, при 150°C это время будет ещё больше, а никак не десятки микросекунд, как утверждает автор диссертации.

9. Следует отметить многочисленные опечатки и часто встречающиеся проблемы с пунктуацией в тексте диссертации.

Высказанные замечания не изменяют общую положительную оценку диссертации. Полученные результаты имеют научную новизну и практическую значимость, что подтверждается публикацией результатов в 4 статьях в рецензируемых журналах, входящих в международные базы данных и в перечень ВАК. Использование современных методов исследования подтверждает достоверность полученных результатов. Результаты диссертационного исследования были доложены на 4 всероссийских и международных конференциях. Автореферат полно отражает основное содержание диссертации и результаты проведенных исследований.

Работа Балашова Ю.Ю. представляет собой самостоятельное законченное исследование. Результаты, полученные по итогам данной работы, вносят существенный вклад в развитие такого научного направления как твердофазные реакции в тонкоплёночных структурах.

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. Считаю, что Балашов Юрий Юрьевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

**Официальный оппонент:**

Кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и технологии обработки материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет»; 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, стр. 3, Тел. +7 (391) 206-23-19; e-mail: gzeer@sfu-kras.ru

Зеер Галина Михайловна

«02» июня 2025 г.



Подпись Зеер Г.М. удостоверяю

Учёный секретарь Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Макарчук Иван Юрьевич

«02» июня 2025



## Сведения об официальном оппоненте

Ф.И.О.: Зеер Галина Михайловна

Учёная степень и шифр специальности: кандидат технических наук,  
Порошковая металлургия и композиционные материалы, 05.16.06

Учёное звание: доцент

Почтовый адрес: 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, стр. 3

E-mail: gzeer@sfu-kras.ru

Тел.: +7 (391) 206-23-19

Место работы (организация, структурное подразделение, институт, кафедра, лаборатория): Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет», кафедра материаловедения и технологии обработки материалов.

Должность: доцент.

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

1. Pankrats A.I., Skorobogatov S.A., Gudim I.A., Mikhashenok N.V., Zharkov S.M., Zeer G.M. Magnetic properties of the  $\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystals synthesized under different conditions: Successive ordering of the  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  magnetic subsystems // Journal of Alloys and Compounds, 2025, V. 1010, P. 17823.

2. Orlov Yu.S., Dudnikov V.A., Vereshchagin S.N., Ustyuzhanin Yu.N., Nikolaev S.N., Zharkov S.M., Volochaev M.N., Zeer G.M., Gavrilkin S.Yu., Tsvetkov A.Yu., Ovchinnikov S.G. Ferromagnetism in  $\text{LaCoO}_3$ . Relationship between crystal structure, morphology and magnetic properties // Dalton Transactions, 2025, V. 54, Iss. 11, Pp. 4530-4541.

3. Zeer G.M., Gordeev Y.I., Zelenkova E.G., Abkaryan A.K., Gerasimov E.V., Kuchinskii M.Y., Zharkov S.M. Effect of the Addition of Cu and Al on the Microstructure, Phase Composition and Properties of a Ti-6Al-4V Alloy Obtained by Selective Laser Melting // Metals, 2024, V. 14(9), P.991.

4. Зеер Г.М., Зеленкова Е.Г., Шубин А.А., Королёва Ю.П., Кучинский М.Ю. Исследование диффузионного соединения твердого сплава ВК6 и стали 45 через порошковые слои Ni/Co // Металлы, 2024, № 6. С. 57-66.

5. Gordeev Yu. I., Gerasimov E. V., Zeer G. M., Zelenkova E. G., Moskvichev E. V., Yasinksii V. B. Fabrication of Titanium Alloy-Based Composite Materials from Bimodal Powder Mixtures Ti-6Al-4V-(Cu-Al) by Direct Selective Laser Melting // Russian Engineering Research. 2024, T.44, V.7, P.998-1004.

6. S. V. Saikova, A. Yu. Pavlikov, D.I. Nemkova, A. S. Samoilo, D. V. Karpov, A. A. Karacharov, S. A. Novikova, T. Yu. Ivanenko, M.I N. Volochaev, G. M. Zeer, Ye Zhang, Yu. L. Mikhlin, Hans Ågren, A.V. Kuklin. Challenges in Liquid-Phase Ex-foliation of Non-van der Waals  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  // ACS Omega, 2024, V. 9, Pp.46762-46772.

7. Gordeev Yu.I., Zeer G.M., Yasinsky V.B., Binchurov A.S., Usevich N.I.,

Timoshev P.V., Filippov S.V. Investigation of nanostructured hard metal composites obtained from powder mixtures (WC-Co)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Journal of Physics: Conference Series, 2022, V. 2373, P. 032025.

8. E.T. Moiseenko, V.V. Yumashev, R.R. Altunin, G.M. Zeer, N.S. Nikolaeva, O.V. Belousov, S.M. Zharkov. Solid-State Reaction in Cu/a-Si Nanolayers: A Comparative Study of STA and Electron Dif-fraction Data // Materials, 2022, V.15(23), P. 8457.

9. Зеер Г.М., Зеленкова Е.Г., Колбасина Н.А., Королева Ю.П., Кучинский М.Ю. Моделирование термдеформационного напряженного состояния в диффузионном соединении, полученном через порошковый слой // Металлы, 2022, №2, С. 92-98.

10. A.I.Pankrats, S.M.Zharkov, G.M.Zeer, I.A.Gudim. Antiferromagnetic resonance and magnetic anisotropy in Pr<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Fe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> crystals in the region of the magnetic structure transformation “easy axis – easy plane” // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2022, V. 563, P. 170021

11. A.I.Pankrats, A.D.Balaev, S.A.Skorobogatov, A.A.Krasikov, M.I.Kolkov, S.M.Zharkov, G.M.Zeer, M.S.Pavlovskii, D.A.Balaev Inclined magnetic structures and magnetic phase diagrams for the Pb<sub>2</sub>Fe<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (x = 0.16) single crystal // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2022, V. 563, P. 170021

12. Зеер Г.М., Зеленкова Е.Г., Колбасина Н.А., Николаева Н.С., Пьянзин А.А., Кучинский М.Ю., Зеленков Р.К. Моделирование удельного электросопротивления композиционного электроконтактного материала Ag-ZnO // Металлы, 2021, № 1, С. 72-78.

Кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и технологии обработки материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет»; 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, стр. 3, Тел. +7 (391) 206-23-19; e-mail: gzeer@sfu-kras.ru

«02» июня 2025 г.

Зеер Галина Михайловна

Подпись Зеер Г.М. удостоверяю

Учёный секретарь Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет»

« 02» июня 2025

Макарчук Иван Юрьевич

