

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.228.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО НАУЧНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КРАСНОЯРСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» (ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН), ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 20.06.2025 г. № 9
о присуждении Балашову Юрию Юрьевичу,
гражданину Российской Федерации,
ученой степени кандидата физико-математических наук

Диссертация «Твердофазные превращения в пленках Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu» по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния принята к защите 18.04.25 г. (протокол заседания № 5) диссертационным советом 24.1.228.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), 660036 Красноярск, Академгородок, д. 50, приказ Минобрнауки № 1513/нк от 25.11.2016 г.

Соискатель Балашов Юрий Юрьевич, 12 марта 1994 года рождения, в 2023 году окончил очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по направлению 03.06.01 «Физика и астрономия», по научной специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния. Работает младшим научным сотрудником в лаборатории физики магнитных пленок Института физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории физики магнитных пленок Института физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН.

Научный руководитель – *Комогорцев Сергей Викторович*, доктор физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией физики магнитных пленок Института физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН.

Официальные оппоненты:

Зеер Галина Михайловна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и технологии обработки материалов Политехнического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет»;

Пустовалов Евгений Владиславович, 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» – дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) в своем положительном отзыве, подписанном Шефтель Еленой Наумовной, доктором технических наук, профессором, главным научным сотрудником лаборатории конструкционных сталей и сплавов и Банных Игорем Олеговичем, доктором технических наук, председателем секции «Металловедение и металлофизика» Учёного совета ИМЕТ РАН, утвержденном заместителем директора по научной работе Юсуповым Владимиром Сабитовичем, доктором технических наук, указала, что диссертационная работа Ю. Ю. Балашова является законченной научно-квалификационной работой, является актуальной, вносит заметный вклад в понимание твердофазных реакций в исследуемых пленочных системах и в научное направление, посвящённое изучению твердофазных реакций в плёночных системах. Выполненная работа соответствует высокому научному уровню.

Соискатель имеет 7 опубликованных работ по теме диссертации, в том числе в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 работы:

1. Быкова Л.Е., Жарков С.М., Мягков В.Г., Балашов Ю.Ю., Патрин Г.С., Формирование интерметаллида Cu_6Sn_5 в тонких пленках Cu/Sn // Физика твердого тела. – 2021. – Том 63. – Вып. 12. – С. 2205-2209.

2. Bykova L.E., Myagkov V.G., Balashov Yu.Yu., Zhigalov V.S., Patrin G.S., Solid-state synthesis of Cu_6Sn_5 intermetallic in Sn/Cu thin films // Journal of Siberian Federal University. Mathematics & Physics. – 2022. – Vol. 15. – No. 4. – P. 493-499.

3. Myagkov V.G., Zhigalov V. S., Bykova L.E., Solovyov L.A., Matsynin A.A., Balashov Y.Y., Nemtsev I.V., Shabanov A.V., Bondarenko G.N., Solid-state synthesis, dewetting, magnetic and structural characterization $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}$ layers in Sn/Fe(001) thin films // Journal of Materials Research. – 2021. – Vol. 36. – No. 15. – P. 3122–3133.

4. Балашов Ю.Ю., Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Волочаев М.Н., Жигалов В.С., Мацынин А.А., Галушка К.А., Бондаренко Г.Н., Комогорцев С.В. Особенности протекания твердофазных реакций в трехслойной пленочной системе Sn/Fe/Cu // Журнал технической физики. – 2023. – Том 93. – Вып. 7. – С. 1009-1013.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы (все положительные):

Ведущая организация (ИМЕТ РАН). Отзыв положительный. Замечания:

1. Обоснование выбора Fe в качестве компонента трёхслойной плёночной композиции, основанное на тезисе «обладает сочетанием магнитных свойств, делающих его привлекательными для создания функциональных элементов магнитных датчиков» выглядит достаточно поверхностным. 2. Для исследований плёнок Sn/Fe (4-я глава) использован метод крутящего момента, позволивший автору отследить изменение намагниченности и константы магнитной анизотропии пленок, подвергнутых термообработке. Однако представленную работу дополнительно обогатило бы исследование с помощью метода крутящего момента трехслойных пленок, содержащих слой Fe (5-я глава). 3. Отсутствует объяснение обнаруженного различия температур начала формирования фазы FeSn_2 , а также фазы FeSn, фиксируемых методом рентгеновской дифракции (150°C) и из анализа измеренных магнитных свойств (120°C). 4. Согласно данным, приведенным в таблице 3 (стр. 69), в интервале температур $100\text{--}200^\circ\text{C}$ закон Вегарда не соблюдается. Возможно, что это связано с неточностью оценки величины межплоскостного расстояния d_{110} образующейся при 200°C фазы на основе Fe. Следует писать и говорить не о концентрации Sn в решетке Fe в пленках Sn/Fe/Cu, а об образовании новой фазы – твёрдого раствора Sn в Fe. 5. Отсутствие обозначений оси координат (рис. 3.8) и присутствие в тексте диссертации графиков с англоязычным и русским обозначением (рис. 3.1 и 4.1) – примеры незначительных оформительских недоработок автора.

К.т.н., доцент, Зеер Галина Михайловна – официальный оппонент. Отзыв положительный. Замечания: 1. В основных положениях, выносимых на защиту, а также в Заключение 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)/Си(30 нм)... приводит к формированию фаз, соответствующих равновесной диаграмме состояния Sn-Cu», 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 α -Fe, а также Sn и β -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 от 550 °C и выше» – непонятно, 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 η -Cu₆Sn₅, 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 η -Cu₆Sn₅, сделанная всего по двум 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/FeSn₂/ η -Cu₆Sn₅. 7. На стр. 67 на рис. 5.2 на картине дифракции рентгеновского излучения, полученной от пленки Sn(400 нм)/Fe(170 нм)/Си(300 нм) по-

сле 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 FeSn₂ 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 трех 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 требуется всего 3.4×10^{-5} с, однако на рис. 5(a,b) работы [48] приведена информация о зависимости толщины слоя FeSn₂ от времени. В случае отжига при температуре 250°C для формирования слоя толщиной ≈ 1 мкм требуется $\sim 10^4$ с, т. е. ≈ 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.

Д.ф.-м.н., доцент, Пустовалов Евгений Владиславович. Отзыв положительный. Замечания: 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 из 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 позволя-

ет 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. Мягкова и его группы, но отсутствуют ссылки на источники. 5. В конце главы 4 приводится ссылка на источник АЗ, 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.

К.ф.-м.н., доцент, Волегов Алексей Сергеевич. Отзыв положительный. Замечание: В выводе 5 отмечается, что «Дано термодинамическое и кинетическое обоснование непротиворечивости предложенной схемы», однако в тексте автореферата этого объяснения нет.

К.ф.-м.н., доцент, Степанова Валентина Анатольевна. Отзыв положительный. Замечание: К недостаткам работы следует отнести сложносчитываемую информацию, представленную на стр. 9 при описании раздела 3.1. Цитирую текст: «Исследованиям системы предшествовало измерение электросопротивления R пленки Sn(200 нм)/Cu(30 нм) при постоянном нагреве образца в вакуумной камере (рисунок 1). Полученный график $R(T)$ пленки Sn/Cu дает возможность судить о начале и завершении необратимых процессов при нагреве пленок и пр. ». Но на рис. 1, как следует из подписи, представлены рентгенограммы, и автор в следующем абзаце пишет, что «Рентгеновский дифракционный анализ (рисунок 1) исходных образцов (с общей толщиной 170 нм) и после этапов их отжига, показывает, что исходный образец полностью состоит из чистых слоев β -Sn и Cu». Как из рис. 1 сделан вывод «снижение электросопротивления при 95 °С», непонятно.

Д.х.н., Григорьева Татьяна Федоровна. Отзыв положительный. Замечание: При исследовании твердофазных превращений в системах с участием Fe более информативным и чувствительным мог бы быть метод мессбауровской спектроскопии.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается соответствием направлений научных исследований, выполняемых оппонентами и реализуемых в ведущей организации, тематике представленной диссертационной

работы, наличием публикаций и высоких достижений в соответствующей области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что в выполненном соискателем исследовании:

- Установлен фазовый состав пленок, формирующихся в результате твердофазных превращений при нагреве тонкопленочных систем Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu. Оценены температурные интервалы, характерные для формирования и существования определенного фазового состава, как при изотермическом отжиге, в течение определенного времени (от 0,5 до 1 часа), так и при непрерывном нагреве (со скоростью ~ 4 °C/мин.).
- Предложен новый способ сравнительной оценки средней энергии Гиббса системы фаз в исследуемых объектах, используя термодинамический анализ данных по фазовому составу продуктов твердофазной реакции в многослойных пленках.
- Показано, что в исследуемых пленках, с толщиной от десятков до сотен нанометров, скорости атомного переноса, как правило, выше аналогичных скоростей в плёнках с толщиной от десятков до сотен микрометров. Низкие энергии активации в тонких пленках, приводящие к высоким скоростям атомного переноса, связаны с большей дефектностью атомной структуры, в сравнении с объемными слоями, что приводит к преобладанию, например, диффузии по межзеренным границам и дислокациям.
- Обнаружена интересная особенность взаимного расположения слоев продуктов реакции, формирующихся при отжиге системы Sn/Fe/Cu: пленка, отожжённая при 150 °C, демонстрирует расположение слоев Fe/FeSn₂, инвертированное к изначальному положению осажденных слоев Sn и Fe.
- Предложена и обоснована схема превращений, объясняющая необычную наблюдаемую инверсию в расположении слоев, формирующихся при нагреве пленки Sn/Fe/Cu. Схема получила обоснование как с термодинамической точки зрения, так и кинетической, а также подтверждается численным моделированием электросопротивления пленки по мере протекания реакции и сравнением результатов моделирования с экспериментально установленным поведением электрического сопротивления. Предложен механизм ускоренного атомного переноса в исследуемых пленках, который связан с возникновением дополнительного межкристаллитного

вением дополнительного междофазного пространства, возникающего вследствие разности коэффициентов термического расширения слоев.

Теоретическая значимость исследования заключается в том, что оцененные термодинамические и кинетические параметры твердофазных реакций, в исследуемых системах, получены на телах с характерным размером до 1 мкм, для которых знания в данной тематике сильно ограничены.

Значение результатов исследования для практики обусловлено тем, что твердофазные реакции изучены на системах, применяемых в паяных соединениях. Так, результаты важны в контексте стабильности паяных соединений на основе контактов Sn/Cu при их нагреве. Синтезированные в ходе работы интерметаллиды Cu_6Sn_5 , FeSn_2 и FeSn в пленочных образцах представляют интерес в качестве анодов твердотельных Li-ионных аккумуляторов.

Достоверность полученных результатов определяется использованием широко зарекомендовавших себя методов исследования свойств материалов. Результаты сравнивались с литературными данными. Все полученные результаты воспроизводимы и повторяемы.

Личный вклад соискателя заключается в проведении электронно-микроскопических исследований образцов; а также в обработке и интерпретации всех полученных результатов, подготовке и написанию научных работ по результатам исследований.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было.

Соискатель Балашов Юрий Юрьевич ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и аргументированно ответил на замечания.

На заседании 20.06.2025 г. диссертационный совет сделал вывод о том, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, содержит решение научной задачи, имеющей значение для развития физики конденсированного состояния, соответствует критериям, установленным Положением ВАК РФ о порядке присуждения ученых степеней, и принял решение присудить Балашову Ю. Ю. ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 8 докторов наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав

совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 16, против присуждения ученой степени – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета 24.1.228.01

д.ф.-м.н., академик РАН



Щабанов Василий

Филиппович

Учёный секретарь

Диссертационного совета 24.1.228.01

д.ф.-м.н., с.н.с

Вторин Александр

Николаевич

20 июня 2025 года