

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по научной
работе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

доктор технических наук

В.С. Юсупов

«29»

2025 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Балашова Юрия Юрьевича на тему
«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 темы диссертации

Многослойные тонкие пленки широко используются в современных устройствах микроэлектроники. В этой связи, актуальным научным направлением является исследование твёрдофазных процессов, в частности, фазовых превращений, протекающих в плёночных композициях, определяющих стабильность их структуры и свойств. Привлекают значительное внимание многослойные плёнки, в которых возможно формирование интерметаллидных фаз. Такие плёночные композиции вызывают интерес, в том числе, в связи с развитием подходов к получению интерметаллидов в плёночном состоянии. Представленная к защите работа посвящена исследованию твердофазных реакций в плёночных системах Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu. Выбор указанных систем обусловлен рядом причин: плёнки Fe обладают сочетанием магнитных свойств делающих их привлекательными для создания функциональных элементов магнитных датчиков; двуслойные плёнки Sn/Fe перспективны для применения в устройствах, использующих такие явления как магниторезистивный эффект, магнитный импеданс, эффект Холла и т.п.; плёнки Sn/Cu, содержащие легкоплавкий элемент, Sn, являются подходящим

материалом для изучения фазовых превращений при температурах, близких к комнатной.

Следует отметить отсутствие чётких представлений о процессах, протекающих в пленках с толщинами нескольких сотен нанометров, при том, что представленная работа выполнена на тонких плёнках. Все указанное свидетельствует об актуальности диссертационной работы.

Структура и основное содержание работы

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

Во введении автор обосновал актуальность работы, сформулировал ее цель и задачи, отметил новизну, научное и практическое значение результатов, сформулировал основные положения, выносимые на защиту, а также привел сведения об апробации работы.

1-я глава посвящена обзору экспериментально установленных закономерностей твердофазных реакций в пленках. Рассмотрены некоторые необычные наблюдения, сделанные сравнительно недавно, и до сих пор не получившие однозначного объяснения. Также освещены актуальные, и используемые в данной работе, методы оценки термодинамики и кинетики процессов, связанных с твердотельными превращениями. Приведенные литературные данные достаточно полно характеризуют как современный уровень знаний об объекте исследования, так и методы исследования, применяемые в настоящее время.

Во 2-й главе описаны оборудование и способ получения образцов. Описаны методы исследований пленок: измерение электросопротивления пленок; рентгеновский дифракционный анализ; измерение намагниченности с помощью торсионного магнитометра; электронная микроскопия и рентгеновский энергодисперсионный анализ.

В 3-й главе приведены результаты исследований реакций в пленках Sn/Cu различных толщин и на разных подложках. Для предварительного выделения этапов твердофазной реакции в образцах, проведены измерения электросопротивления образцов по мере их нагрева со скоростью 4 °C/мин. в вакуумной печи. С помощью рентгенофазового анализа, установлен фазовый состав пленок после их отжига при различных постоянных температурах в течение 30 минут. Выполнено наблюдение фазовых изменений в пленке Sn/Cu, с помощью электронного просвечивающего микроскопа, при постепенном нагреве образца непосредственно в камере микроскопа. Полученные результаты не противоречат термодинамическим оценкам, основанным на

экспериментальных данных других работ. Установленное значение энергии активации роста фазы Cu_6Sn_5 (35 кДж/моль) показывает, что в исследованных образцах (с толщиной 85 нм) формирование фазы протекает гораздо быстрее, чем, согласно литературе, в аналогичных образцах с толщинами от нескольких десятков микрометров и более.

В главе 4 описаны исследования твердофазных реакций в пленочной системе Sn/Fe. Температурно-временные режимы экспериментов также включают как непрерывный нагрев системы со скоростью 4 °С/мин., так и выдержку образцов при различных постоянных температурах в вакуумной печи в течение 1 часа. Как и в 3й главе, приводятся результаты измерения температурного поведения электросопротивления пленки Sn/Fe и результаты рентгенофазового анализа. В итоге установлена последовательность появления фаз в образцах по мере повышения температуры отжига. Термодинамические оценки не противоречат наблюдаемой последовательности. Предлагается способ качественной оценки средней энергии Гиббса фаз, формирующихся в системе, основанный на термодинамическом анализе последовательности появления фаз по мере нагрева пленок. Показано, что в процессе отжига при 550 °С и выше, в течение 1 часа, в пленке Sn/Fe, общей толщиной 300 нм, формируется равновесное фазовое состояние. Dewetting-эффект, наблюдаемый в пленках Sn/Fe при температуре, ниже температуры плавления, приводит к разрывам пленки при 550 °С, а при 800 °С к формированию островков, равномерно распределенных по площади подложки.

В главе 5 даны результаты исследования твердофазных превращений в пленках Sn/Fe/Cu разных толщин и на разных подложках. Измерения электросопротивления позволили предварительно выделить этапы превращений в пленке. С помощью рентгенофазового анализа установлена последовательность образования фаз по мере увеличения температуры отжига. Показано, что в пленке с начальным составом Sn/Fe/Cu после отжига при 300 °С в течение 40 минут формируется равновесное фазовое состояние. С помощью просвечивающей электронной микроскопии выявлена последовательность расположения образующихся фаз в поперечном сечении плёночной композиции. Показано, что в пленках Sn/Fe/Cu после отжига при 150 °С формируется следующая последовательность слоёв: Fe/FeSn₂/Cu₆Sn₅, при этом на поверхности располагается слой Fe. С помощью термодинамической и кинетической оценки, а также моделирования температурного поведения электросопротивления обосновывается наблюдаемая последовательность слоёв.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

Интерес, с нашей точки зрения, представляют следующие результаты диссертационной работы. Предложен способ сравнительной оценки средней энергии Гиббса фаз, образующихся в исследованных системах, основанный на сопоставлении наблюдаемой по мере нагрева последовательности расположения фаз с принципом постепенного понижения свободной энергии системы на каждом последующем этапе фазового превращения (правило Оствальда). Выполнены кинетические оценки протекающих реакций в изученных пленках и показан значительно более быстрый массоперенос в пленках с толщинами слоев от десятков до сотен нанометров, в сравнении с пленками аналогичных материалов толщиной от нескольких сотен микрометров. С помощью просвечивающей электронной микроскопии, показано, что в трехслойной металлической системе Sn/Fe/Cu при температуре 150 °C формируется, так называемое, инвертивное расположение слоёв, при котором верхним слоем оказывается Fe. Предложено объяснение наблюдаемому расположению слоёв.

Научная новизна согласно тексту диссертации

На примере тонкопленочных систем Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu, показано, что термодинамический анализ данных (правило Оствальда) о фазовом составе продуктов твердофазной реакции в многослойных пленках может рассматриваться как дополнительный способ качественной оценки средней энергии Гиббса системы фаз, образующихся в пленках.

Определена последовательность фазовых превращений, протекающих при нагреве пленки Sn/Fe/Cu, и дано объяснение формирующейся инверсии в расположении слоев.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученная в работе информация важна в контексте надежности паянных соединений на основе контактов Sn/Cu при их нагреве.

Соединения Cu_6Sn_5 , FeSn_2 и FeSn , синтезированные как в двойных системах Sn/Cu и Sn/Fe, так и в тройной Sn/Fe/Cu, представляют интерес при использовании в анодах Li-ионных аккумуляторов. В этой связи, продемонстрированный подход к синтезу данных интерметаллидов может быть полезен при разработке новых элементов питания.

По данной работе могут быть сделаны следующие 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.

Заключение

Высказанные замечания не изменяют общей положительной оценки диссертации. Диссертация Балашова Ю.Ю. «Твердофазные превращения в пленках Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, является актуальной, вносит заметный вклад в понимание твердофазных реакций в исследуемых пленочных системах и в научное направление, посвящённое изучению твёрдофазных реакций в плёночных системах. Выполненная работа соответствует высокому научному уровню. Проведенные эксперименты логично связаны друг с другом, анализ полученных результатов и их последовательное изложение обосновывают сделанные выводы по работы. Диссертация написана грамотным научным и литературным языком. Автореферат полностью отражает результаты выполненной диссертационной работы.

Содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Работа отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата

физико-математических наук, установленным в «Положении о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 «О порядке присуждения ученых степеней». Балашов Юрий Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Доклад Балашова Ю.Ю. по материалам диссертационной работы заслушан и обсужден на заседании Секции «Металловедение и металлофизика» Учёного совета ИМЕТ РАН. Отзыв на диссертационную работу и автореферат Балашова Ю.Ю. «Твердофазные превращения в пленках Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu» рассмотрен, обсужден и одобрен на заседании Секции «Металловедение и металлофизика» Учёного совета ИМЕТ РАН, протокол №2/25 от 29 мая 2025 г.

Отзыв подготовили:

Председатель Секции «Металловедение и металлофизика»

Учёного совета ИМЕТ РАН,

д.т.н.

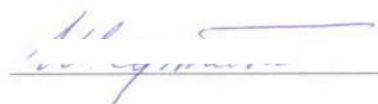
 И.О. Банных

Главный научный сотрудник

Лаборатории конструкционных сталей и сплавов

им. акад. Н.Т. Гудцова ИМЕТ РАН,

проф., д.т.н.

 Е.Н. Шефтель

Почтовый адрес: 119334, Москва, Ленинский проспект, 49

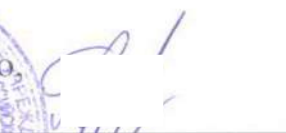
Тел.: +7(916)123-13-90

E-mail: titan000@mail.ru

Подписи И.О. Банных и Е.Н. Шефтель заверяю

Начальник отдела кадров ИМЕТ РАН



 А.В. Гуркина

Сведения о ведущей организации

по диссертации Балашова Юрия Юрьевича «Твердофазные превращения в пленках Sn/Cu, Sn/Fe и Sn/Fe/Cu», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния

Полное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации	ИМЕТ РАН
Организационно-правовая форма организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Место нахождения	г. Москва, Российская Федерация
Почтовый адрес организации	119334, Москва, Ленинский проспект, 49
Телефон организации	+7(499)135-20-60
Адрес электронной почты организации	imet@imet.ac.ru
Адрес официального сайта организации в сети Интернет	https://imet.ac.ru/
Список основных публикаций работников структурного подразделения, составляющего отзыв, за последние пять лет по теме диссертации: 1. Tedzhetov V.A., Sheftel E.N., Harin E.V., Kiryukhantsev-Korneev P.V. Residual Stresses in Soft Magnetic FeTiB and FeZrN Films Obtained by Magnetron Deposition. Coatings, 2021, Vol. 11, Iss. 1, article 34 (9 p.) https://doi.org/10.3390/coatings11010034 2. Sheftel E.N., Tedzhetov V.A., Harin E.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Usmanova G.Sh., Zhigalina O.M. FeZrN Films: Magnetic and Mechanical Properties Relative to the Phase-Structural State. Materials, 2022, Vol. 15, Iss. 1, article 137 (18 p.) https://doi.org/10.3390/ma15010137 3. Sheftel E.N., Tedzhetov V.A., Harin E.V., Usmanova G.Sh. Films with nanocomposite structure $\alpha\text{Fe(N)} + \text{ZrN}$ for soft magnetic applications. Thin Solid Films, 2022, Vol. 748, article 139146 (9 p.) https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139146 4. Sheftel E.N., Harin E.V., Tedzhetov V.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Rozanov K.N., Bobrovskii S.Yu., Zezyulina P.A. FeTiB Film Materials: Dependence of the Magnetic Properties and Magnetic Structure on the Phase and	

Structural States. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2022, Vol. 561, article 169700 (6 p.) <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169700>

5. Sheftel E.N., Harin E.V., Tedzhetov V.A., Usmanova G.Sh. FeZrN Films with Nanocomposite Structure for Soft Magnetic Applications // Physics of Metals and Metallography, 2023, Vol. 124, Iss. 14, pp. 1645–1653. <https://doi.org/10.1134/S0031918X23601336>

6. Sheftel E.N., Harin E.V., Bobrovskii S.Yu., Rozanov K.N., Tedzhetov V.A., Bannykh I.O., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. FeTiB nanocrystalline films: Static and dynamic magnetic properties in accordance with phase composition and magnetic structure. Journal of Alloys and Compounds, 2023, Vol. 968, article 171981 (13 p.) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171981>

7. Sheftel E.N., Tedzhetov V.A., Harin E.V., Kiryukhantsev-Korneev P.V., Zhigalina O.M., Usmanova G.S. Magnetron-Deposited FeTiB Films: From Structural Metastability to the Specific Magnetic State // Coatings 2024, 14(4), art. 475 (15 p.). <https://doi.org/10.3390/coatings14040475>

8. Perova N.N., Ganshina E.A., Pripechenkov I.M., Gridin D.M., Harin E.V., Tejetov V.A., Sheftel E.N., Granovsky A.B. Influence of Annealing on Magneto-Optical Properties of Fe_{72.4}Ti_{5.4}B_{19.2}O_{3.0} Nanocrystalline Films // Moscow University Physics Bulletin, 2024, Vol. 79, No. 5, pp. 616–620. <https://doi.org/10.3103/S0027134924701935>

9. E.N. Sheftel, E.V. Harin, V.A. Tedzhetov, K.N. Rozanov, S.Yu. Bobrovskii, G.Sh. Usmanova. FeZrN Films: Static and Microwave Magnetic Properties // Inorganic Materials: Applied Research, 2024, Vol. 15, No. 3, pp. 760–765. <https://doi.org/10.1134/S2075113324700187>

10. E.V. Harin, E.N. Sheftel, V.A. Tedzhetov, D.M. Gridin, V.V. Popov, T.P. Kaminskaya, A.B. Granovsky, Comprehensive quantifying of the Fe-Ti-B film magnetic microstructure // Thin Solid Films, 2024, Vol. 807, Article 140544, p. 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2024.140544>

11. Sheftel E.N., Rusakov V.S., Gan'shina E.A., Harin E.V., Tedzhetov V.A., Gridin D.M., Gapochka A.M., Pripechenkov I.M., Granovsky A.B. Structural and magnetic states of Fe_{100-x}Zr_x (x = 6–13 at%) films: Peculiarities verified by X-ray diffraction, Mössbauer and magneto-optical spectroscopies, and magnetometry // Journal of Alloys and Compounds, 2025, Vol. 1018, Art. 179203, (13 p.). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.179203>

Ведущая организация подтверждает, что соискатель и его научный руководитель не являются ее сотрудниками и не имеют научных работ по теме диссертации, подготовленных на базе ведущей организации или в соавторстве с ее сотрудниками.

Заместитель директора по научной работе ИМЕТ РАН
Д.Т.Н.



В.С. Юсупов

29.05.2025