

**ОТЗЫВ** официального оппонента  
на диссертацию Алтунина Романа Руслановича «Фазообразование при  
твердофазных реакциях в тонких пленках на основе Al/Au и Fe/Si»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических  
наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Основной задачей исследования являлось систематическое изучение фазообразования в процессе твердофазных реакций в тонких пленках на основе Al/Au и Fe/Si. Данные системы представляют большой интерес как с научной, так и с практической точек зрения. Например, первая система (металл-металл) широко применяется в микроэлектронике. В то же время в ней уже при комнатной температуре происходят твердофазные реакции. Вторая система (металл-полупроводник), благодаря уникальным физическим свойствам, применяется в оптоэлектронике. А поскольку она обладает возможностью инжекции спин-поляризованных электронов в полупроводниковый слой, имеет перспективы использования и в спинтронике. Для выяснения условий постоянства физико-химических свойств, необходимых для практических применений, очень важно детальное изучение особенностей протекания твердофазных реакций в указанных системах, что на самом деле имеет и фундаментальное научное значение. Поэтому данная работа представляется **весьма актуальной**.

Процессы диффузии и массопереноса и соответственно твердофазные реакции происходят в тонких слоях с толщиной десятки и сотни нм гораздо быстрее, чем в массивных материалах. Это позволило автору наблюдать процессы в реальном времени, чему способствовал и абсолютно правильный выбор методов исследования: просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, на основании анализа которого сформулированы цели и задачи исследования, и 4-х оригинальных глав, где приведены полученные результаты.

Во **введении** обоснована актуальность темы и выбор объектов исследования,

**Первая глава** посвящена обзору многочисленной литературы по фазообразованию в процессе твердофазных реакций в тонкопленочных системах

Al/Au и Fe/Si. Несмотря на обилие экспериментальных данных, показано, в частности, что существуют противоречия в определении фазовых последовательностей в процессе твердофазной реакции в пленках Al/Au. Также показано наличие очень большого количества работ, посвященных изучению процессов твердофазного фазообразования между сверхтонкими (толщиной до 3 нм) и тонкими (толщиной от 3 до 150 нм) пленками Fe и монокристаллическим кремнием и очень малое количество работ по исследованию фазообразования между тонкими эпитаксиальными слоями силицидов железа и монокристаллическим кремнием. Рассмотрены также теоретические модели «The effective heat of formation model» (модели эффективной теплоты образования модели -EHF) и модели Walser Vene для предсказания первой фазы бинарных систем. Проведено сравнение этих моделей и показаны их преимущества и недостатки. На основании обзора литературы были сформулированы **цели и задачи работы**.

Во **второй главе** описаны условия получения и методы исследования пленок на основе Al/Au и Fe/Si. Микроструктура, локальный и фазовый элементный состав тонких пленок исследованы при помощи современного просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford Inca JEM-2100. Термический нагрев пленок и наблюдение твердофазных реакций производилось непосредственно в камере микроскопа.

**Третья глава** посвящена исследованию процессов фазообразования в тонких пленках Al/Au с соотношением атомов 1,5:1. В процессе термического нагрева зафиксировано начало первой твердофазной реакции при температуре около 86<sup>0</sup>С. Показано последовательное формирование интерметаллических соединений составов Al<sub>2</sub>Au<sub>5</sub>, AlAu<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>Au. Оценен усредненный коэффициент диффузии алюминия через слой продуктов реакции в температурном интервале 86 — 111<sup>0</sup>С.

На основании полученных данных был сделан вполне обоснованный вывод, что на начальном этапе твердофазной реакции массоперенос атомов алюминия и золота происходит в основном за счет диффузии по границам зерен.

В **четвертой главе** приведены экспериментальные результаты исследования фазообразования при твердофазных реакциях, инициированных термическим

нагревом в пленках Si/Fe/Si. Начало твердофазной реакции зафиксировано при 450<sup>0</sup>C и при 499<sup>0</sup>C уже формируется кристаллическая фаза ε-FeSi, рост которой продолжается до 674<sup>0</sup>C, когда слой железа полностью вступает в реакцию. Формирование этой фазы в качестве первой подтверждается и теоретическими моделями, упомянутыми выше. Проведена оценка усредненного коэффициента диффузии железа и кремния через слой продуктов реакции в температурном диапазоне 450-674<sup>0</sup>C. С целью получения информации о процессах твердофазной реакции непосредственно на границах раздела между слоями Fe и Si был получен поперечный срез мультислойной системы (Fe/Si)<sub>3</sub> с толщинами индивидуальных слоев 9,6 нм (Fe) и 1,8 нм (Si). При этом начало твердофазной реакции происходило при более низкой температуре (350<sup>0</sup>C), что наиболее вероятно связано с меньшей толщиной слоя железа.

В **пятой главе** приведены результаты исследований термической стабильности и процессы фазообразования при твердофазной реакции в эпитаксиальной системе Fe<sub>3</sub>Si(111)/Si(111) с использованием техники поперечного среза. Была показана термическая стабильность до 400<sup>0</sup>C. При дальнейшем нагреве до 450<sup>0</sup>C процесс твердофазной реакции между пленкой Fe<sub>3</sub>Si(111) и монокристаллической пленкой Si(111) начинается с образования фаз ε-FeSi и β-FeSi. Были определены ориентационные соотношения формирующихся фаз после отжига.

Полученный в диссертации большой объем экспериментальных данных представляет не малый **практический** интерес, поскольку, например, тонкие пленки Fe/Si в перспективе могут быть использованы в оптоэлектронных светоизлучающих устройствах, инфракрасных детекторах и устройствах для преобразования солнечной энергии. Не менее интересны соединения золота и алюминия, благодаря их применениям в СВЧ -электронике. Важно также, что результаты исследований в данной диссертации способствуют определению безопасного температурного диапазона работы микроэлектронных устройств и приборов.

Остановимся на **замечаниях**.

1. Получен большой объем экспериментальных данных, фиксирующих твердофазные реакции в процессе термического нагрева. К сожалению автор

использует эти данные только для анализа момента формирования новой фазы. И не анализирует их на предмет динамики перехода, что позволило бы, например, с учетом современных возможностей моделирования судить о механизмах или природе фазовых переходов.

2. К сожалению, практически все выводы о фазовых переходах сделаны только на основании анализа дифракционных картин без привлечения химического анализа состава. По-видимому, это было сделать в данной работе на имеющемся оборудовании крайне сложно, но очень желательно, возможно в будущем.
3. Как указывает автор (см. например стр. 79) время измерения дифракционной картины составляло 5 секунд. Интервал между снимками 2,5 сек. За 5 сек. с большой вероятностью могли бы происходить серьезные изменения системе в процессе реакции. Поэтому было бы очень желательно сократить время экспозиции хотя бы до 1 сек.
4. При оценке усредненного коэффициента диффузии авторы принимали среднее смещение атомов от начальной границы как половину толщины двухслойной пленки. Правильно было бы объяснить это значение или дать ссылку на такое объяснение. Не мешало бы оценить и погрешность в определении коэффициента диффузии.
5. Среди списка опубликованных по теме диссертации статей приведена ссылка №5, весьма косвенно относящейся к содержанию диссертации. Статья описывает процессы твердофазных реакций и переходов порядок-беспорядок в тонких пленках в системе Pd/  $\alpha$ -Fe(001). Автору вполне достаточно для представления диссертации и тех 4-х статей, которые непосредственно относятся к данной работе.

Диссертация как и автореферат написана грамотно, хорошо графически оформлена. Небольшие опечатки не портят общего положительного впечатления.

Несмотря на перечисленные замечания, часть из которых можно было бы рассматривать как пожелания на будущее, полученные результаты являются надежными и **достоверными**, что обеспечивается применением современной

электронно-микроскопической аппаратуры, современных методов получения образцов, методов обработки и интерпретации данных и подтверждается воспроизводимостью результатов.

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и результаты также доложены на 9 международных и российских конференциях.

Автореферат и опубликованные статьи адекватно отражают содержание диссертации.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа «Фазообразование при твердофазных реакциях в тонких пленках на основе Al/Au и Fe/Si» по своей актуальности, научной новизне и практической значимости результатов, а также надежности и достоверности полностью удовлетворяет пункту 9 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор **Алтунин Роман Русланович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния."**

Заведующий Отделом электронной кристаллографии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института кристаллографии им. А.В.Шубникова Российской академии наук

Доктор физико-математических наук

Авилов А.С.

Подпись д.ф.-м.н. Авилова А.С.

«ЗАВЕРЯЮ»

И.о. Ученого Секретаря  
ФГБУН ИК РАН

03 декабря 2014 г.



О.А.Алексеева

**Список основных статей А.С.Авилова за период с конца 2009 г. по ноябрь 2014 г.**

1. Ищенко А.А., Баграташвили В.Н., Авилов А.С.

Методы изучения когерентной 4D структурной динамики свободных молекул и конденсированного состояния вещества. Кристаллография, 2011, т. 56, №5, с.805-828.

2. М.А. Запорожец, С.В. Савилов, О.М.Жигалина, В.В. Волков, В.И.Николайчик, С.П. Губин, А.С. Авилов. Упорядоченные структуры на основе самоорганизации Au и CdSe. Журнал Кристаллография, 2012, т.57,№3, с501-508

3. М.А.Запорожец, Д.А.Баранов, В.В.Волков, О.М. Жигалина , В.И. Николайчик , С.П. Губин, А.С.Авилов . Структурные характеристики наноматериалов на основе квантовых точек CdS. Журнал неорганической химии , 2013, т. 58, №1 с.77-81

4. В. И. Николайчик, Б. П. Соболев, М. А. Запорожец, А. С. Авилов Воздействие высокоэнергетического электронного облучения в колонне электронного микроскопа на фториды щелочноземельных элементов (CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub>). Кристаллография, 2012, том 57, № 2, с. 348–356

5. A. S. Avilov, V. V. Volkov, S. P. Gubin, Yu. A. Dyakova, M. A. Ermakova, M. A. Zaporozhets, Yu. A. Kuzin, M. A. Marchenkova, V. A. Mityukhlyayev, E. G. Rustamova, S. N. Sulyanov, P. A. Todua, and D. I. Chekrygina  
Metrological Assurance of Measurements of the Dimensional Parameters of Nanoparticles and Thin Films by Small Angle X Ray Diffractometry Methods. ISSN 19950780, Nanotechnologies in Russia, 2013, Vol. 8, Nos. 5–6, pp. 309–316.

6. А. С. Авилов, С. П. Губин, М. А. Запорожец  
Электронная кристаллография — информативный метод в изучении структуры наночастиц. Кристаллография, 2013, том 58, № 6, с. 764–782.

DOI: 10.7868/S0023476113060052

7. М. А. Запорожец, В. В. Волков, С. Н. Сульянов, Е. Г. Рустамова, С.П. Губин, В. Б. Митюхляев, А. Ю. Кузин, П. А. Тодуа, А. С. Авилов.

Стандартные образцы наночастиц Au и ZnO для калибровки малоугловых рентгеновских дифрактометров. Измерительная техника, № 4, 2013 г., с. 26-29.  
8. А.В. Заблоцкий, А.С.Авилов, Д.С.Бодунов, А. А.Кузин, А. Ю. Кузин, А. А. Кузьмин, П. А. Тодуа.

Способ оценки стабильности масштабного коэффициента просвечивающего электронного микроскопа. Измерительная техника № 5, 2013 г., с. 14-16.

9. А.Я. Шаляпина, М.А. Запорожец, В.В. Волков, О.М. Жигалина, В.И. Николайчик, С.П. Губин, А.С. Авиллов. Структурные характеристики наноматериалов на основе квантовых точек CdS. Журнал неорганической химии. 2013, т.58, №1, с.77-81.

10. А.Я. Шаляпина, А.Ю. Соловьева, М.А. Запорожец, Э.М. Хохлов, В.Г. Плотниченко, С.В. Савилов, А.В. Егоров, В.И. Николайчик, Е.Ю. Буслаева, Е.Г. Рустамова, А.С. Авиллов, С.П. Губин. Наночастицы оксида цинка на поверхности чешуек графена. Журнал неорганической химии. 2013, т.58, №3, с.406-412.

11. В.И.Николайчик, Б.П. Соболев, А.С. Авиллов, М.А. Запорожец. Исследование упорядочения в тисонитовой фазе  $Er_{0.715}Ca_{0.285}F_{2.715}$  методами электронной кристаллографии. Сборник научных трудов ФГБНУ НИИ РИНКЦЭ «Инноватика и экспертиза», 2013, выпуск 2 (11), с.58-65.

12. В. И. Николайчик, Б. П. Соболев, М. А. Запорожец, А. С. Авиллов. Исследование упорядочения в тисонитовой фазе  $Er_{0.715}Ca_{0.285}F_{2.715}$  методом дифракции электронов. Известия РАН. Серия физическая, 2014, том 78, № 9, с. 1114–1117

Список трудов Авиллов А.С.

«ЗАВЕРЯЮ»

И.о. Ученого Секретаря

ФГБУН ИК РАН

03 декабря 2014 г.



О.А.Алексеева