

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Теджетова Валентина Алексеевича «Развитие физико-химической концепции формирования фазового состояния и структуры пленок FeZrN и FeTiB с особыми магнитными свойствами», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 (01.04.07) – физика конденсированного состояния

### **Актуальность диссертационной работы.**

Развитие современной микроэлектроники, радио- и электронной техники предъявляет все возрастающие требования к разработке нового поколения пленочных магнитных высокоиндукционных сплавов на основе железа за счет создания в них нанокристаллического состояния. К данному классу материалов предъявляется ряд требований по магнитным свойствам: высокая индукция насыщения ( $B_s$ ), низкая коэрцитивная сила ( $H_c$ ), высокая эффективная магнитная проницаемость ( $\mu$ ) и др. Одним из путей создания таких материалов является применение методов магнетронного осаждения для получения пленочных магнитно-мягких нанокристаллических сплавов систем Fe-Zr-N и Fe-Ti-B. В связи с вышесказанным диссертационная работа Теджетова В.А., направленная на систематическое исследование особенностей формирования структурно-фазового состояния в пленках Fe-Zr-N и Fe-Ti-B с особыми магнитными свойствами после различных режимов магнетронного осаждения и последующей термической обработки, безусловно, обладает **новизной** и **актуальностью**, как с практической, так и с научной точки зрения.

### **Структура и основное содержание диссертационной работы.**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов к каждой главе, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 155 источников.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, которые следовало решать в процессе работы, представлены положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна и практическая значимость работы, представлены сведения об апробации работы.

**В первой главе** диссертации содержится краткий основополагающий обзор литературы о закономерностях процессов получения пленочных дисперсно-упрочненных нанокристаллических магнитно-мягких сплавов систем Fe-Me-X, получаемых в виде тонких плёнок магнетронным

осаждением. Проанализированы литературные данные об особенностях протекания структурно-фазовых превращений в сплавах систем Fe-Zr-N и Fe-Ti-V.

**Во второй главе** диссертации приведена всесторонняя информация о составе, технологиях обработки и методах исследования структуры и свойств, использованных в работе пленок. Автор в своей работе рассматривает две композиции магнитно-мягких пленок Fe-Zr-N и Fe-Ti-V, полученных методами высокочастотного магнетронного осаждения и магнетронного осаждения в режиме постоянного тока с последующей термической обработкой пленок. Следует обратить особое внимание на большой спектр рассмотренных вариаций по химическому составу исследуемых пленок. В работе были исследованы пленки системы Fe-Zr-N как доэвтектических составов, так и близкие к эвтектическому составу в области двухфазного равновесия. Пленки системы Fe-Ti-V подробно изучены в доэвтектических, близких к эвтектическому, и заэвтектических составах в области двухфазного равновесия и составах близких к равновесной эвтектике по бору с избытком титана. Безусловным достоинством работы следует признать высококвалифицированное и весьма продуктивное использование современных методов структурно-фазового анализа (рентгеноструктурный анализ (включая измерение микро- и макронапряжений), просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия), химического анализа (энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе и оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда) и определения магнитных свойств с помощью снятия петель магнитного гистерезиса, измеренных на вибрационном магнитометре.

**В третьей главе** диссертации представлены результаты исследования фазово-структурного состояния пленок состава  $Fe_{92-78}Zr_{3-11}N_{5-12}$ , полученных методами высокочастотного магнетронного осаждения и магнетронного осаждения в режиме постоянного тока. Показано, что пленки после магнетронного осаждения имеют беспористую структуру с равномерным распределением химических элементов по толщине. В зависимости от химического состава пленок фазовый состав характеризуется либо одной нанокристаллической ОЦК фазой на основе пересыщенного твёрдого раствора  $\alpha$ -Fe(Zr,N), либо ОЦК  $\alpha$ -Fe(Zr,N) и ГЦК  $Fe_4N/ZrN$  нанокристаллическими фазами и рентгеноаморфной фазой. При магнетронном осаждении в режиме постоянного тока в структуре пленки присутствуют метастабильные ОЦК  $\alpha$ -Fe(Zr,N) фаза и ГЦК нитрид  $Fe_4N$ . При переходе к высокочастотному магнетронному осаждению в структуре пленки фиксируется равновесная нитридная фаза ZrN. Обогащение пленок содержанием Zr и N приводит к увеличению периода кристаллической решётки ОЦК  $\alpha$ -Fe(Zr,N) фазы и уменьшению ее размера зерна (с 46 до 2-10

нм), а также увеличению количества аморфной фазы. После магнетронного осаждения в пленках наблюдаются высокие сжимающие макронапряжения, а также фиксируются значительные величины микродеформаций в зеренной структуре фазы  $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr},\text{N})$ . Термическая обработка исследуемых пленок приводит к обеднению пересыщенного твердого раствора  $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr},\text{N})$  легирующими элементами, при неизменности размера зерна этой фазы, по меньшей мере, вплоть до  $500^\circ\text{C}$  и увеличению объемной доли нитридных фаз. По мере роста температуры отжига обнаружено уменьшение микродеформации в зернах ОЦК фазы в пленках со структурой  $(\alpha\text{-Fe}(\text{Zr},\text{N})+\text{ZrN})$ , а также уменьшение величины сжимающих макронапряжений в пленках и последующая их трансформация в растягивающие напряжения.

**В четвертой главе** отражены основные закономерности формирования структурно-фазового состояния в исследуемых пленках  $\text{Fe}_{98.5-56}\text{Ti}_{0.5-16}\text{B}_{1-34}$  и  $\text{Fe}_{86-74}\text{Ti}_{8-17}\text{B}_{3-9}$ , полученных после различных условий магнетронного осаждения. Показано, что в зависимости от химического состава пленок возникает смешанная структура, состоящая из одного ОЦК твердого раствора  $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$  или дополнительно к нему присутствует нанокристаллическая фаза (из ряда  $\alpha\text{-Ti}$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{FeTi}$ ,  $\text{TiB}_2$ ) и рентгеноаморфная фаза. В пленках  $\text{Fe}_{98.5-56}\text{Ti}_{0.5-16}\text{B}_{1-34}$  с высоким содержанием титана и бора в структуре присутствует преимущественно рентгеноаморфная фаза с небольшим включением нанокластеров на основе  $\alpha\text{-Fe}$ . По мере роста содержания титана и бора в пленках фиксируется увеличение степени легирования твердого раствора на основе  $\alpha\text{-Fe}$ , увеличение количества рентгеноаморфной фазы и уменьшения размер зерна ОЦК фазы (с 46 до 3,5 нм). После магнетронного осаждения в пленках наблюдаются высокие сжимающие макронапряжения, а также фиксируются значительные величины микродеформаций в зеренной структуре фазы  $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$ . В процессе отжига, с увеличением температуры нагрева, в осажденных пленках наблюдается обеднение твердого раствора  $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$  по титану при стабильности размера зеренной структуры этой фазы, по меньшей мере, вплоть до  $500^\circ\text{C}$ . В пленках со структурой  $(\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})+\text{TiB}_2)$  фиксируется увеличение объемной доли боридной фазы и значительное увеличение микродеформации в зернах фазы  $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$ . Обнаружено, что аморфная фаза в пленках  $\text{Fe}_{98.5-56}\text{Ti}_{0.5-16}\text{B}_{1-34}$  с высоким содержанием титана и бора оказывается термически стабильной вплоть до  $500^\circ\text{C}$  с выдержкой 9 час. В процессе нагрева выявлено уменьшение величины сжимающих макронапряжений в пленках и их последующая трансформация в растягивающие напряжения.

**В пятой главе** диссертации представлены результаты измерения магнитных свойств осажденных пленок в исходном состоянии и после различных режимов отжига. По мере изменения фазового состава пленок в исходном состоянии, величина  $B_s$  в пленках Fe-Zr-N – 2,2 Тл и пленок Fe-Ti-

$B$  – 1,8 Тл снижается до ~1,3 и ~1,4 Тл. В пленках Fe-Zr-N в процессе отжига от 300 до 600°C величина  $B_s$  снижается вплоть до 1,1-1,5 Тл, при этом практически не изменяется в пленках Fe-Ti-B. Отжиг однофазных пленок Fe-Ti-B при 200°C способствует повышению значения  $B_s$  до величины 2,1-2,2 Тл. Факт изменения величины  $B_s$  в пленках при нагреве связан либо с процессами кристаллизации аморфной фазы, либо с обеднением легирующими элементами фазы на основе твердого раствора  $\alpha$ -Fe или с увеличением количества неферромагнитных или ферромагнитных фаз, величина  $B_s$ , которых меньше, чем у фазы на основе  $\alpha$ -Fe. Величина  $H_c$  в исследуемых пленках варьируется в зависимости от фазового состава, в интервале 0,02-2,72 кА/м для пленок Fe-Zr-N и 0,24-2,96 кА/м для пленок Fe-Ti-B. Значение  $H_c$  в пленках Fe-Zr-N снижается преимущественно при уменьшении размера зерна ферромагнитной фазы на основе  $\alpha$ -Fe, а в пленках Fe-Ti-B – при уменьшении микродеформации в зернах этой фазы. Отжиг плёнок Fe-Zr-N при температурах 200-600°C приводит к снижению величины  $H_c$  и к повышению  $H_c$  в пленках Fe-Ti-B в зависимости от вклада магнитоупругой анизотропии.

В **заключении** представлены основные выводы, которые достаточно обоснованы и непосредственно вытекают из приведенных в диссертации результатов исследований и их корректного анализа.

### **Наиболее значимые результаты работы.**

К наиболее интересным и важным научным результатам, а также практически значимым достижениям диссертационной работы следует отнести следующие:

- проведены систематические исследования и комплексный анализ особенностей формирования структурно-фазового состояния и магнитных свойств в плёнках Fe-Zr-N и Fe-Ti-B широкого диапазона составов, получаемых при различных режимах магнетронного осаждения и последующего отжига.

- предложены физико-химические принципы оптимизации химического состава и условий получения плёнок Fe-Zr-N и Fe-Ti-B в двухфазном  $\alpha$ -Fe+ZrN/TiB<sub>2</sub> наноструктурном дисперсно-упрочнённом состоянии, обеспечивающем высокий уровень магнитно-мягких свойств.

- повышение скорости охлаждения плёнки в процессе её роста на подложке и более высокое содержание в плёнках элементов-аморфизаторов железа (Zr, N, B) способствует образованию пересыщенных твёрдых растворов  $\alpha$ Fe(Zr,N)/ $\alpha$ Fe(Ti) и фаз бинарных систем на основе железа (Fe-Ti, Fe-N, Fe-B) и увеличению объёмной доли аморфной фазы.

- по мере роста температуры отжига (200-600°, 1ч.) в плёнках Fe-Zr-N и Fe-Ti-B реализуются процесс кристаллизации аморфной фазы, уменьшается степень пересыщения твёрдого раствора  $\alpha\text{Fe}(\text{Zr},\text{N})/\alpha\text{Fe}(\text{Ti})$ , при сохранении размера зерна этой фазы, по меньшей мере, вплоть до 500°C.

- обнаружено, что при росте температуры отжига в плёнках Fe-Zr-N и Fe-Ti-B фиксируется уменьшение сжимающих макронапряжений до нулевых значений (в зависимости от состава плёнки) и их трансформация в растягивающие. С повышением температуры отжига величина микродеформации в зернах ОЦК фазы уменьшается и увеличивается в пленках с двухфазной структурой  $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr},\text{N})+\text{ZrN}$  и  $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})+\text{TiB}_2$ .

### **Достоверность полученных результатов и их практическая значимость.**

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов и сделанных выводов обеспечивается высококвалифицированным использованием современного комплекса экспериментальных методик, таких как методы прецизионного локального анализа микроструктуры с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновские дифракционные методы, наблюдаемым согласием между результатами, полученными различными экспериментальными методиками, а также между данными эксперимента и теоретическими оценками. Полученные результаты грамотно статистически обработаны и нашли свою трактовку в рамках современных представлений и концепций физики конденсированного состояния. С практической точки зрения результаты диссертационной работы могут представлять интерес для специалистов, работающих в области физики твердого тела и магнитных пленочных материалов, а также могут быть использованы в практике различных отраслевых, вузовских и академических учреждений России.

### **Замечания по диссертационной работе.**

В качестве замечаний по диссертации можно отметить следующее:

1. В таблицах 3.2 и 4.1 представлены результаты качественного и количественного рентгенофазового анализа образцов пленок Fe-Zr-N и Fe-Ti-B после различных режимов магнетронного осаждения и отжига. В ряде случаев в структуре пленок формировалось смешанное аморфно-нанокристаллическое состояние (например, в исходном состоянии для пленок Fe-Zr-N серии VII и пленок Fe-Ti-B серии P и др.). При этом не совсем понятно проводилось ли в работе количественное определение объемной доли аморфной фазы в аморфно-нанокристаллических образцах? Если да, то почему в таблицах 3.2 и 4.1 не представлены значения объемной доли аморфной фазы в смешанных аморфно-нанокристаллических пленках.

2. Автор диссертации проводил ПЭМ исследования структуры пленок, полученных после различных режимов магнетронного осаждения и последующего отжига. На рисунках 4.7 и 4.13 автор работы представляет темнопольные ПЭМ изображения и соответствующие им электронограммы, а также диаграммы распределения частиц по размерам в пленках серий *F* и *H* в исходном состоянии (в диапазоне 0,3-1,2 нм). Возникает вопрос, каким методическим образом автору удалось выделить «частицы» размером менее 0,5 нм? Визуально на представленных ПЭМ изображениях наблюдается абсорбционный контраст характерный для аморфного состояния, а на электронограммах ряд диффузных колец с убывающей интенсивностью по мере возрастания угла вектора дифракции и какие-либо признаки кристаллизации аморфной фазы очень сложно выявить.

3. Автор в работе определял средний размер зерна ОЦК фазы методами РСА и ПЭМ. В тексте диссертации не удалось найти, какая статистика по количеству частиц была набрана при определении среднего размера зерна методом ПЭМ.

4. Возникает вопрос, какими механическими свойствами (прежде всего пластичностью) обладаю полученные пленки систем Fe-Zr-N и Fe-Ti-B в исходном состоянии и после проведенного отжига? Особенно это важно для пленок, в структуре которых до отжига присутствовала аморфная фаза. Ведь хорошо известно, что в результате кристаллизации аморфной фазы протекают процессы структурной релаксации аморфной фазы, сопровождающиеся явлением отпускной хрупкости (особенно характерно для аморфных сплавов на основе железа).

5. В диссертации есть неточности в оформлении рисунков (на рисунках 4.7в,г и 4.13в на гистограммах не представлены обозначения по осям) и списка литературы (у ссылок 120, 121 и 142 не указаны страницы).

Высказанные замечания не могут изменить общую положительную оценку работы, которая представляет большой научный интерес.

### **Общая оценка диссертационной работы.**

Диссертация Геджетова В.А. представляет собой емкий научный труд, включающий в себя обширный экспериментальный материал и его тщательный анализ. Оценивая данную диссертацию в целом, следует отметить, что в ней был получен ряд принципиально важных и новых результатов, сформулированы и обоснованы научные положения и выводы, которые позволяют прояснить сложную природу процессов формирования структурно-фазового состояния и магнитных свойств в пленках Fe-Zr-N и Fe-Ti-B, полученных в различных условиях магнетронного осаждения и

последующего отжига. Автореферат диссертации и публикации диссертанта правильно и полно отражают содержание диссертации.

По актуальности, научной новизне, объему полученных результатов и практической значимости диссертационная работа «Развитие физико-химической концепции формирования фазового состояния и структуры пленок FeZrN и FeTiV с особыми магнитными свойствами» соответствует п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в ред. Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842) ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 (01.04.07) – физика конденсированного состояния, а ее автор, Теджетов Валентин Алексеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

03 апреля 2023 года

Доцент кафедры нанoeлектроники  
федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего  
образования "МИРЭА - Российский  
технологический университет",  
кандидат физико-математических наук по  
специальности 1.3.8 (01.04.07) – физика  
конденсированного состояния

Сундеев Роман  
Вячеславович

адрес: 119454, г. Москва, проспект  
Вернадского, д. 78  
тел.: +7-916-827-9693  
e-mail: [sundeev55@yandex.ru](mailto:sundeev55@yandex.ru)

Согласен на обработку персональных данных

Подпись Р.В. Сундеева заверяю

Ученый секретарь РТУ МИРЭА



Н.В. Милованова