

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Институт  
проблем технологии микроэлектроники и  
особочистых материалов РАН (ИПТМ РАН)  
член-корреспондент РАН Д.В. Рощупкин



«20» января 2025 г.

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, на диссертационную работу Полякова Максима Викторовича на тему «СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК  $\text{CoCrFeNiTi}$ ,  $\text{CoCrFeNiCu}$ , СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МИШЕНЕЙ», представляемой на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение.

#### **Актуальность темы диссертационной работы**

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) это сплавы, которые образуются при смешивании равных или относительно больших пропорций, обычно пяти или более элементов, представляют собой новый класс материалов. В настоящее время эти сплавы привлекают значительное внимание в материаловедении и инженерии, поскольку обладают потенциально необычными свойствами, не наблюдаемыми в обычных сплавах. Исследования также показывают, что некоторые сплавы имеют значительно более высокое соотношение прочности к массе, более высокую степень сопротивления разрушению, прочности на разрыв, а также коррозионную и окислительную стойкость по сравнению с обычными сплавами. Расширение области применения ВЭС в виде тонких пленок открывает дополнительные возможности в различных областях техники и электроники. Тонкие пленки на основе ВЭС объединяют преимущества высокоэнтропийных систем и особенности низкоразмерных материалов, делая их особенно интересными для исследований. Однако исследования, посвященные структуре и свойствам тонких пленок таких сплавов, адекватности переноса состава из мишени в

пленку, их термической и окислительной стабильности, остаются немногочисленными. Изучение тонких пленок позволит не только углубить фундаментальные представления о высокоэнтропийных системах, но и открыть новые возможности для создания функциональных материалов с заданными характеристиками.

Актуальность работы также подтверждается тем, что выполнялась в рамках научных проектов: Проект РФФИ № 20–13–00277(П). «Структура и стабильность высокоэнтропийных сплавов и соединений, полученных методами механического сплавления и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза», (2020–2024) и «УМНИК 2022 МИЭТ» №18459ГУ/2023 от 16.08.2023 по теме: «Разработка высокоэнтропийного сплава для создания тонкопленочного резистора», (2023–2024).

**Целью представленной работы** была разработка и получение тонких пленок высокоэнтропийных сплавов систем Co-Cr-Fe-Ni-Ti и Co-Cr-Fe-Ni-Cu, исследование их структуры, свойств и оценка возможности применения для создания новых тонкопленочных резистивных элементов.

В соответствии с этим в работе необходимо было решить следующие **задачи**:

- Разработать мишени методом горячего прессования для магнетронного напыления из систем Co-Cr-Fe-Ni-Ti и Co-Cr-Fe-Ni-Cu. Определить оптимальный и упрощенный способ изготовления мишеней для магнетронного напыления путем использования порошковых мишеней из элементарных металлов вместо предварительно сплавленных материалов.

- Установить влияние режимов магнетронного напыления на морфологию, структуру, свойства и химический состав пленок.

- Изучить термическую стабильность объемных ВЭС сплавов и пленок на основе ВЭС.

- Исследовать электрофизические свойства пленок (удельное сопротивление, температурный коэффициент сопротивления (ТКС), коэффициент Зеебека, термоэлектрические свойства и др.) в диапазоне температур от –196 до 227 °С.

- Изготовить из полученных пленок образцы тонкопленочных резистивных элементов микроэлектроники различных конфигураций и изучить их электрофизические свойства.

### **Структура и объём диссертационной работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованной литературы и 1 приложения. Общий объем работы составляет 174 страницы, включая 89 рисунков, 19 таблиц и 144 библиографические ссылки.

## **Анализ содержания работы и основных положений, выносимых на защиту**

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, поставлены цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен краткий литературный обзор. Показана перспективность пленок на основе ВЭС в качестве резистивных и термоэлектрических материалов. Отмечено, что в настоящее время плёнки на основе ВЭС рассматриваются в основном как защитные покрытия. Из-за ограниченного количества литературы знания о физических свойствах пленок на основе ВЭС являются весьма предварительными. Представлены методы получения пленок на основе ВЭС. Рассмотрен вопрос термической стабильности ВЭС.

Во второй главе представлены и описаны методики получения исследуемых материалов, к которым относится синтез мишени методом горячего прессования из смеси порошков металлов и из ВЭС сплава, полученного механосплавлением в планетарной мельнице, описание установки магнетронного распыления, а также методы анализа, к которым относятся: РФА – структурный анализ; СЭМ – морфология; определение толщины плёнок элементный состав и элементное картирование; ПЭМ – изучение микроструктуры и качественный элементный анализ, Оже-спектроскопия – количественный элементный анализ, оценка содержания кислорода в пленках; электрические измерения – четырехзондовый метод; коррозионная стойкость – метод потенциодинамической поляризации.

Третья глава посвящена исследованиям структуры и термической стабильности материалов многокомпонентных мишеней, полученных горячим прессованием из смесей элементарных порошков, а также из порошка высокоэнтропийного сплава.

Четвертая глава посвящена изучению влияния времени и мощности распыления мишеней на основе ВЭС на свойства пленок, такие как структура и морфология, электрические и термоэлектрические свойства, термическая стабильность, коррозионная стойкость.

Пятая глава посвящена изготовлению резистивных структур (интегральный чип-резистор) на основе  $\text{Co}_{0,22}\text{Cr}_{0,23}\text{F}_{0,29}\text{Ni}_{0,2}\text{Ti}_{0,06}$ , а также исследованию морфологии, состава и электрофизических свойств данных структур в диапазоне температур от  $-196$  до  $227$  °С.

В Заключение сформулированы выводы по представленной работе.

На защиту автор выносит пять научных положений, обоснованных в диссертационной работе в главах с первой по пятую.

Первое положение посвящено эффективному способу получения высокоэнтропийных тонких пленок на диэлектрической подложке с использованием многофазных мишеней магнетронного напыления.

Второе положение касается результатов исследования влияния режимов магнетронного напыления на свойства пленок: морфологию, структуру, свойства и химический состав пленок. Показано, что увеличение времени и мощности напыления приводит к снижению удельного сопротивления и улучшению кристаллической структуры.

Третье положение показывает результаты исследования термической стабильности сплавов и пленок. Впервые исследована термическая стабильность высокоэнтропийного сплава  $\text{CoCrFeNiCu}$  при температурах от 600 до 1000 °C в течение 204 суток, что подтверждает его стабильность и потенциал для высокотемпературных применений. Исследованы фазовые превращения в пленках при температуре до 800 °C.

В четвертом положении отмечаются результаты исследования электрофизических и термоэлектрических свойств пленок  $\text{CoCrFeNiCu}$  и  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$ , в диапазоне температур от -196 до 200 °C.

И наконец, пятое положение касается разработки, изготовления и тестирования резистивных структур различных конфигураций на основе полученных ВЭС пленок с хорошей стабильностью и эффективными электрофизическими свойствами.

**Научную новизну** диссертационной работы Полякова Максима Викторовича можно сформулировать следующим образом.

1. Впервые получены тонкие пленки на основе ВЭС систем  $\text{Co-Cr-Fe-Ni-Ti}$  и  $\text{Co-Cr-Fe-Ni-Cu}$  и исследованы их структура и свойства.
2. Установлено влияние режимов магнетронного напыления на морфологию, структуру и химический состав полученных пленок
3. Проведены комплексные исследования термической стабильности и электрофизических свойств полученных пленок, что выявило их перспективность для использования в широком температурном диапазоне, включая условия криогенных температур.
4. Впервые исследованы термоэлектрические свойства тонких пленок на основе ВЭС, что позволяет рассматривать их как материалы для создания не только чип-резисторов, но и термоэлектрических генераторов.

К числу наиболее интересных **научно и практически значимых** результатов диссертационной работы Полякова Максима Викторовича следует отнести следующие.

- Разработан и запатентован способ получения высокоэнтропийных пленок на диэлектрической подложке.
- Разработанные методы получения и оптимизации тонких пленок на основе ВЭС на основе систем Co-Cr-Fe-Ni-Ti и Co-Cr-Fe-Ni-Cu могут быть использованы для создания новых тонкопленочных резистивных элементов микроэлектроники с улучшенными характеристиками.
- Пленки  $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.06}$  и CoCrFeNiCu обладают потенциалом коррозии в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в ~8 раз больше, чем для NiCr, и сохраняют структурную стабильность до  $530^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о повышенной коррозионной и термической стойкости пленок, расширяя их применение в агрессивных средах и условиях высоких температур.
- Пленки на основе CoCrFeNiCu, продемонстрировавшие высокий коэффициент мощности (PF), равный  $2,5 \text{ мВт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C}^2)$  при  $177^\circ\text{C}$ , и линейную зависимость от температуры, являются перспективным кандидатом для использования в системах эффективного преобразования тепловой энергии и разработки новых термоэлектрических устройств.

#### **Соответствие диссертационной работы критериям, предъявляемым к диссертациям**

Диссертационная работа Полякова Максима Викторовича на соискание ученой степени кандидата технических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение. В диссертационной работе содержится решение целого ряда научных задач, имеющих важное значение для развития соответствующих разделов физического материаловедения высокоэнтропийных сплавов. Изложены новые научно обоснованные технологические решения, внедрение которых может внести значительный вклад в развитие соответствующих отраслей народного хозяйства Российской Федерации, включая создание необходимых условий для импортозамещения и обеспечение технологической безопасности страны. В частности, полученные результаты могут служить научным основанием разработки новых пленок высокоэнтропийных сплавов, эффективных технологических решений и режимов получения микрокристаллической структуры в них.

Материалы диссертации обладают внутренним единством, изложены логично и корректно. Достоверность результатов работы не вызывает сомнений и обеспечивается их

воспроизводимостью при выполнении экспериментов, проведением исследований на современном оборудовании, функционирование которого основано на различных физических принципах, взаимодополняющих друг друга, применением проверенных, признанных мировым научным сообществом методик исследования и диагностики материалов. Результаты работы, научные положения, включая выносимые на защиту, обладают научной новизной, в достаточной степени аргументированы и обоснованы автором, а также оценены сопоставлением с известными литературными данными.

### **Рекомендации по использованию результатов, выводов и рекомендаций, приведённых в диссертационной работе**

В диссертационной работе М.В. Полякова получен ряд новых результатов, которые могут представлять значительный интерес для специалистов и организаций, деятельность которых связана с изучением и разработкой высокоэнтропийных сплавов, в том числе и в качестве пленочных материалов для их использования в качестве стабильных, устойчивых к окислению термоэлектрических элементов. Данные результаты также могут быть использованы в организациях, занимающихся изготовлением чип-резисторов, таких как АО «НПО» ЭРКОН (г. Нижний Новгород), АО «Ресурс» (г. Богородск) и НИИЭМП (г. Пенза).

### **Апробация результатов диссертационной работы и публикации.**

Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на многочисленных российских и международных научных конференциях. Личный вклад Автора в получении результатов настоящего исследования несомненен. По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, в том числе 4 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК, WoS и Scopus, 12 тезисов в сборниках трудов конференций, получен 1 патент на изобретение.

Вместе с тем, необходимо отметить и несколько **замечаний и вопросов** к представленной работе:

□ На стр. 71 говорится: «Состав мишени незначительно отличается от исходно заложенного эквивалентного состава порошковой смеси (рис.3.4), вероятно вследствие образования отдельных включений оксида во время спекания (см. Рис. 3.2, 3.3.), а также испарение Си». Непонятен смысл. 1) Автор в своей диссертационной работе не указывает, как определялся состав мишени: на ее поверхности или по всей толщине. Догадаться можно только из контекста работы, что состав мишени, видимо, определялся только на ее поверхности. 2) непонятно каким образом образование включений оксидов меняет

соотношение атомов металлов в мишени. 3) избыточное содержание Co после отжига, показанное на Рис. 3.4. позволяет предполагать, что состав мишени неоднороден по толщине. Отсюда может проистекать следствие, показанное на Рис. 4.5, когда увеличение длительности осаждения приводит к более точной передаче состава мишени в пленку (неоднородный по толщине состав мишени в пленке усредняется со временем). Точно также влияет и мощность.

□ На стр. 72 Автор утверждает, что «Мишень состоит из множества фаз, включая  $\sigma$ -FeCr, CoFe, FeNi<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Ti, Cr<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>», но не приводит никаких подтверждений этому (количественных/ качественных/ графических/ данных каких-либо анализов).

□ На стр. 98 Автор пишет: «Высокое содержание кислорода объясняется низкой скоростью осаждения, поскольку в этом случае до осаждения следующего слоя целевого материала кислород успевает адсорбироваться на поверхности растущей пленки [128]. Снижение концентрации кислорода может быть связано с увеличением скорости роста покрытий при повышении мощности напыления. Увеличение мощности распыления приводит к увеличению соотношения распыленных атомов мишени и атомов кислорода [106]». Для полноценного утверждения не хватает оценки скоростей адсорбции и их соотнесение со скоростью осаждения.

□ На стр. 121 говорится: «в то время как отжиг при 800 °С приводит к образованию развитой поверхности». Однако в тексте работы характеристика поверхности отсутствует.

В конечном итоге, отмеченные замечания не ставят под сомнение основные выводы работы и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, а носят в основном, уточняющий характер. В целом, диссертационная работа, представленная Максимом Викторовичем Поляковым, заслуживает высокой оценки. Результаты работы имеют значительную научную и практическую ценность. По тематике, актуальности, научной новизне, практической значимости и достоверности сформулированных выводов диссертация **соответствует** паспорту специальности 2.6.17 – Материаловедение.

Автореферат полностью отражает содержание представленной диссертации.

#### **Заключение по диссертационной работе**

По объёму и уровню исследований, полученным научным результатам, их анализу и интерпретации, научной новизне, научной и практической ценности, по совокупности разработанных положений, выводов и рекомендаций диссертационная работа Максима Викторовича Полякова на тему «СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК

CoCrFeNiTi, CoCrFeNiCu, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МИШЕНЕЙ» является законченной научно-исследовательской работой и удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и установленным «Положением о присуждении учёных степеней» №842 от 24 сентября 2013 года, а её автор, Поляков Максим Викторович, безусловно, **заслуживает** присвоения искомой ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.17 – Материаловедение.

Материалы диссертационной работы М.В. Полякова были рассмотрены и получили положительную оценку на совместном научном семинаре «Материаловедение и Технология» и «Физический» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук 21 ноября 2024 г., протокол № 10.

**Отзыв составил:**

Старший научный сотрудник  
кандидат физико-математических наук  
Тел.: +7 (49652) 44238  
Эл. почта: malikov@iptm.ru



И.В. Маликов

Подпись И.В. Маликова заверяю:  
Ученый секретарь ИПТМ РАН  
кандидат физико-математических наук



О.В. Феклисова



**Сведения о ведущей организации:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук (ИПТМ РАН).

Адрес: 142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 6.

Тел. +7 (49652) 44060; телефакс: +7 (49652) 44225.

E-mail: general@iptm.ru