

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Круглова Івана Олександровича

«Вплив комплексної йонної та термічної обробки на структурно-фазові перетворення у функціональних плівкових композиціях із нанорозмірними шарами Ni, Cu, Cr, V»,

представлену на здобуття ступеня доктора філософії

в галузі знань «13 Механічна інженерія»

за спеціальністю «132 Матеріалознавство»

Актуальність теми дисертації.

Тонкоплівкові металеві композиції на основі Cu є одними з найбільш широко застосовуваних матеріалів в мікро- та наноелектроніці, що обумовлено високими значеннями їх електро- та теплопровідності, а також стійкості до електроміграції. З погляду електропровідності саме Cu на даний час вважається найбільш перспективним матеріалом для надвеликомасштабних інтеграційних пристроїв у зв'язку з нижчим питомим опором порівняно з іншими традиційними матеріалами (золото та алюміній) та можливістю досягнення його об'ємного значення в тонких плівках міді товщиною <100 нм. Однак окиснення Cu, захоплення та введення домішок в процесі “випаровування-конденсація” та деградація її електропровідних властивостей навіть за досить низьких температур є основними проблемами, які потребують вирішення.

Не менш перспективним останнім часом вважається також застосування нанорозмірних плівкових матеріалів на основі Cu у галузі сонячної енергетики у якості високопровідних електричних контактів. Зокрема, заміна матеріалу таких контактів з благородних металів (як правило, срібла) на багат шарові композиції перехідних металів дозволить суттєво зменшити собівартість виробництва сонячних елементів та навіть підвищити коефіцієнт корисної дії.

Водночас, для прискорення практичного впровадження нанорозмірних плівкових систем на основі міді в якості функціональних елементів наноелектроніки та фотовольтаїки необхідними є систематичні дослідження структурно-фазового складу, термічної стабільності та низки практично важливих властивостей таких шаруватих матеріалів після різних видів низькоенергетичного впливу. Тим більше, що під дією розмірного фактору градієнти структурних, концентраційних та фазових неоднорідностей, які реалізуються на відстанях порядку декількох десятків нанометрів, обумовлюють високу ступінь нерівноважності таких систем. А це, в свою чергу, створює умови для перебігу дифузійних процесів навіть у процесах

конденсації речовини та природного старіння; формування термодинамічно нерівноважних твердих розчинів заміщення, домішок; пересичених твердих розчинів; нетипових фаз, які не характерні для масивного стану, а також до прояву інших ефектів, які потребують детального спостереження та узагальнення.

Викладені в дисертаційній роботі дослідження є **актуальними**, оскільки присвячені вирішенню цих важливих науково-прикладних проблем. Актуальність роботи додатково підтверджується тим фактом, що вона виконувалась в рамках низки науково-дослідницьких проєктів, як національного, так і міжнародного рівня.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

- Визначені енергетичні режими йонно-променевої обробки тонкоплівкових нанорозмірних композицій Ni/Cu/Cr(V)/Si(100), Cr/Cu/Ni/Si(100) з товщиною шарів 25 нм, використання яких не змінює фазовий склад, але обумовлює зменшення розміру зерна верхнього шару. Встановлено оптимальні параметри такої обробки (енергія йонів 800 еВ, доза опромінення $5,6 \cdot 10^{16}$ йон/см² та густина йонного струму 4 мкА/см²), які створюють умови для відновлення оксидних фаз, а також покращення корозійних та адсорбційних властивостей поверхні досліджуваних в роботі нанорозмірних систем. Також вперше показано, що застосування такої попередньої йонно-променевої обробки за умов подальшого термічного відпалу (450 °С, 900 с, 10^{-3} Па) дозволяє покращити мікротрибологічні характеристики (адгезію та зносостійкість). Запропоновано модель розвитку фізико-хімічних процесів на межах розділу металевих наночарів із врахуванням «ефекту дальності» низькоенергетичних йонів.
- Визначено особливості дифузійного формування фазового складу в шарах Ni/Cu з утворенням безперервного ряду твердих розчинів заміщення на основі Cu за умов термічної та комплексної йонно-термічної обробки в інтервалі температур 300–450 °С, а також встановлено домінуючі механізми дифузії: об'ємний – для атомів Ni та зернограничний – для атомів Cu.
- З'ясовано вплив різноманітних факторів на розвиток дифузійного структуро- та фазоутворення за умов низькотемпературної (до $0,3 T_{пл}$) термічної обробки в нанорозмірних системах на основі Cu, а саме: інверсії матеріалів нанорозмірних шарів (системи Ni/Cu/Cr та Cr/Cu/Ni), газового середовища термічної обробки (проточного аргону $P=200$ Па та вакууму $P=10^{-3}$ Па), зміни матеріалу адгезійного шару (системи Ni/Cu/V та Ni/Cu/Cr).

- Встановлено, що вплив йонно-променевої/плазмової обробки на термічну стабільність досліджуваних тонкоплівкових композицій проявляється в наступному: (а) гальмуванні дифузії атомів матеріалів додаткових захисних шарів до основного проміжного шару Cu, (б) зменшенні кількості домішок O та C у шарі Cu, (в) гальмуванні процесів рекристалізації та оксидоутворення.

Поставлені в роботі наукові задачі обґрунтовані глибоким аналізом наукової літератури з тематики дослідження. Отримані результати та положення наукової новизни також є обґрунтованими та достовірними, свідченням чого є: (а) оприлюднення 10 наукових статей у виданнях першого-третього квартилів (Q1–Q3), що індексуються наукометричною базою даних Scopus; (б) обговорення на 7 міжнародних наукових конференціях; (в) виконання національних науково-дослідних робіт та міжнародних грантів за тематикою роботи: НДР «Вплив йонного опромінення на структуру, абсорбційну здатність та корозійні властивості нанорозмірних металевих композицій» (0118U000221), НДР «Низькотемпературне формування нанорозмірних плівкових матеріалів з ефектом пам'яті форми для сучасних мікроелектромеханічних систем» (0121U110283); міжнародного проєкту СРДФ «Високоєфективні багатошарові тонкоплівкові металеві контакти для сонячних елементів нового покоління» (#G-202108-68019) між НТУУ «Київський політехнічний інститут» імені Ігоря Сікорського та Каліфорнійським університетом в Лос-Анджелесі; г) грантова підтримка синхротронного центру SPring-8, Японія.

Загалом, можна вважати, що поставлене наукове завдання (встановити закономірності змін структури, фазового складу та функціональних властивостей нанорозмірних багатошарових систем Cu/Cr/Si(100), Ni/Cu/Cr(V)/Si(100), Cr/Cu/Ni/Si(100) за умов комплексного впливу низькоенергетичного опромінення йонами Ar^+ та низькотемпературної термічної обробки в різних середовищах) повною мірою виконане в дисертаційній роботі. Здобувач оволодів методологією наукової діяльності, що підтверджується використанням комплексу сучасних методів – рентгеноструктурного фазового аналізу із залученням синхротронного випромінювання, трансмісійної електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії, Оже-електронної спектроскопії тощо.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності.

Дисертаційна робота здобувача Круглова Івана Олександровича за своїм змістом повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності «132 Матеріалознавство» галузі знань «13 Механічна інженерія» та напрямкам досліджень відповідно до освітньої програми «Матеріалознавство».

Зміст дисертаційної роботи відповідає назві теми, висновки містять аргументовані положення щодо наукової новизни та повністю узгоджуються із поставленими автором завданнями дослідження.

Дисертація є завершеною науковою роботою за напрямом «Новітні функціональні матеріали для потреб нанотехнологій» з переконливим особистим внеском здобувача.

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадиння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Круглова Івана Олександровича є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело. Отже, дотримання принципів академічної доброчесності не викликає сумніву.

Мова та стиль викладення результатів

Дисертаційна робота написана українською мовою з коректним використанням професійної науково-технічної термінології. Матеріали дисертаційної роботи викладено логічно, послідовно та вичерпно.

Дисертація складається зі вступу, 3 розділів, висновків, списку використаної літератури (117 джерел) та додатку (список опублікованих праць за темою роботи – 17 праць). Загальний обсяг дисертації складає 178 сторінок.

У *вступі* обґрунтована актуальність роботи, сформульовані мета, задачі, об'єкт та предмет дослідження. Зазначено комплекс використаних експериментальних методів дослідження та зв'язок роботи з науковими темами/грантами (2 національні науково-дослідні роботи, міжнародний проєкт та численні індивідуальні гранти японського синхротронного центру SPring-8). Розкрито основні положення наукової новизни (8 пунктів) отриманих результатів та зазначено їх практичну цінність. Надано вичерпну інформацію щодо апробації результатів дисертаційної роботи та особистого внеску здобувача, аналіз якого дозволяє зробити висновок щодо його повноцінної участі у всіх етапах дослідження: формулюванні мети та задач дослідження, підготовці об'єктів дослідження, плануванні та проведенні експериментальних досліджень, аналізі та узагальненні отриманих результатів, підготовці публікацій та участі у міжнародних конференціях.

У *першому розділі* наведено детальний аналіз наукових джерел щодо застосування нанорозмірних металевих матеріалів у сучасних технологіях мікро- та наноелектроніки, фотовольтаїки, мікроприладобудування. Проаналізовано вплив різноманітних факторів на формування структурно-фазового складу та властивостей нанорозмірних вакуумно-конденсованих плівкових композицій. Розкрито перспективність застосування нанорозмірних

композицій на основі міді у якості функціональних елементів (у першу чергу – електричних контактів) для потреб мікроелектроніки та фотовольтаїки. Охарактеризовано низку матеріалознавчих проблем, пов'язаних із впливом фактору нанорозмірності на термічну стабільність та довгострокові властивості таких наноматеріалів, вирішенню яких і присвячена дисертаційна робота здобувача.

У *другому розділі* надано характеристику об'єктам та методам дослідження. Обґрунтовано вибір досліджуваних об'єктів та режимів їх одержання методами магнетронного та резистивного осадження. Зазначено використані фізико-технологічні параметри термічної, йонно-променевої та йонно-плазмової обробки досліджуваних об'єктів. Наведено характеристику кожного з використаних сучасних експериментальних методів дослідження, зокрема, рентгеноструктурного фазового аналізу, мас-спектрометрії вторинних йонів та нейтральних частинок, оже-електронної спектроскопії, електронної та атомно-силової мікроскопії, електронографії, мікротрибологічних досліджень та корозійних випробувань. Слід особливо відмітити проведення здобувачем структурних досліджень з використанням синхротронного випромінювання та методики ширококутового розсіювання ковзаючого рентгенівського променя (GIWAXS), що дозволило встановити однозначну кореляцію між технологічними параметрами йонної обробки плівок, з одного боку, та їх структурними параметрами, з іншого.

У *третьому розділі* викладено результати дослідження впливу низькоенергетичної йонно-променевої обробки на структуру, фазовий склад та фізико-хімічні властивості нанорозмірної системи Ni/Cu/Cr (п. 3.1). Досліджено особливості формування структурно-фазових станів, перебігу окисно-відновних процесів та наявності домішкових ефектів за умов термічної та комплексної йонно-термічної обробки нанорозмірних плівкових композицій Cu/Cr, Ni/Cu/Cr(V), Cr/Cu/Ni (п. 3.2). Розглянуто вплив комплексної йонно-термічної обробки систем Ni/Cu/Cr та Cr/Cu/Ni на їх мікротрибологічні та корозійні властивості (п. 3.3). Серед ключових результатів, які представляють значний як науковий, так і практичний інтерес, слід відмітити покращення корозійної стійкості та зменшення адсорбційної здатності поверхні досліджуваних нанорозмірних систем після витримки у кисневмісному, вологому та лужному середовищах за умов їх попередньої низькоенергетичної йонно-променевої обробки з використанням встановлених оптимальних значень енергії йонів, дози опромінення та густини йонного струму. Важливим практичним результатом є також досягнення суттєвого покращення трибологічних характеристик досліджуваних нанорозмірних систем після застосування комбінованого йонно-термічного впливу порівняно як з вихідним станом, так і з іншими видами обробки.

Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи

Наукові результати дисертації висвітлені у 10 наукових публікаціях здобувача, серед яких: 0 статей у наукових виданнях, включених на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України; 10 статей у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, з яких 10 статей у виданнях, віднесених до першого–третього квартилів (Q1–Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports; 0 патентів на винахід, що пройшли кваліфікаційну експертизу та безпосередньо стосуються наукових результатів дисертації; 0 патентів України на корисну модель; 0 одноосібних монографій, що рекомендовані до друку Вченою радою НТУУ “Київський політехнічний інститут” імені Ігоря Сікорського та пройшли рецензування.

Також результати дисертації були апробовані на 7 наукових фахових конференціях.

Високий рівень представлених наукових публікацій здобувача не викликає жодних сумнівів. Свідченням цього є належність всіх 10 наукових статей здобувача до наукових видань першого-третього квартилів, що, в свою чергу, забезпечує їх ґрунтовне рецензування спеціалістами відповідної області знань. Слід також зазначити, що всі заявлені здобувачем публікації мають безпосереднє відношення до теми дисертаційної роботи та в повній мірі висвітлюють її основні результати.

Аналіз звіту подібності дисертації Круглова І.О. виявив її мінімальну схожість (3,61%) із відкритими джерелами. Згідно експертного висновку, всі текстові співпадиння не є плагіатом та пов’язані з використанням загальноприйнятої фахової науково-технічної термінології, а всі цитати та посилання оформлені належним чином.

Таким чином, наукові результати, представлені в дисертаційній роботі, повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

У цілому, позитивно характеризуючи представлену дисертаційну роботу, необхідно відмітити окремі моменти, які потребують додаткового пояснення та конкретизації:

1. У розділі 3.2.1 «Закономірності дифузійного структуро- та фазоутворення за низькотемпературної термічної обробки» (с. 96) розглядається вплив процесів оксидоутворення на зовнішній поверхні на ці процеси. Однак у літературному

огляді цьому питанню взагалі не приділяється уваги. На мій погляд, це було б доцільно зробити в розділі 1.4 «Дифузійне формування структури та фазового складу нанорозмірних плівкових матеріалів за умов енергетичного впливу різного походження» (с. 44) замість не зовсім доречного прикладу, який стосується багатошарових елементів Al/Ti.

2. У методичному розділі в п. 2.3.2 «Низькоенергетична йонна та плазмова обробка» (с. 51) зазначається, що використовувалось два значення густини йонного струму – 4 мкА/см^2 та 8 мкА/см^2 . Цей параметр є дуже важливим для розуміння характеру структурних перетворень та ступеню дефектності структури, але надалі в експериментальній частині практично усі результати наводяться для значення 4 мкА/см^2 . Так само зазначається, що опромінення проводилося за нормального кута падіння йонного пучка відносно поверхні зразка і не обговорюються інші можливі варіанти. Бажано було б більше уваги приділити обґрунтуванню вибору режимів опромінення.

3. Введення в п. 3.1 «Вплив параметрів йонно-променевої обробки на швидкість розпорошення шару Ni» нумерації 7-ми використаних режимів йонної обробки ускладнює для читача подальший аналіз представлених експериментальних даних, оскільки змушує його постійно звертатися до таблиці 3.1 (с. 70) з описом параметрів обробки для кожного режиму.

4. На рис. 3.5 (с. 74), на якому представлено зміну розміру зерна в залежності від режиму йонно-променевої обробки, не вистачає значення похибки. Слід було б навести це значення для коректної інтерпретації даних рентгеноструктурного аналізу за методом GIWAXS з використанням синхротронного випромінювання ($\lambda = 1,08 \text{ Å}$). Тим більше, що у 1-му пункті наукової новизни зазначається ефект зменшення геометричних розмірів кристалітів у зовнішньому шарі Ni.

5. У пункті 3.3.2 (с. 145) представлено результати корозійних випробувань досліджуваних об'єктів в електролітичному середовищі водного розчину NaCl (3,5 мас.%), однак обґрунтування вибору саме такого середовища не наводиться.

У роботі допущено також декілька неточностей. Наприклад, на с. 19 «для діаграм фазової рівноваги відповідним масивних матеріалів», на с. 22 «відповідно до українсько-американського конкурсі досліджень», на с. 27 «формувані плівкового матеріалу», на рис. 3.2 (с. 70) «Результати МСВН для шару Ni після осадження та йонно-променевої обробки...» двічі зазначається режим 6 тощо.

Вказані зауваження і побажання не мають принципового характеру, тому не применшують загальну позитивну оцінку виконаного дослідження, його наукову та практичну значимість.

Висновок про дисертаційну роботу

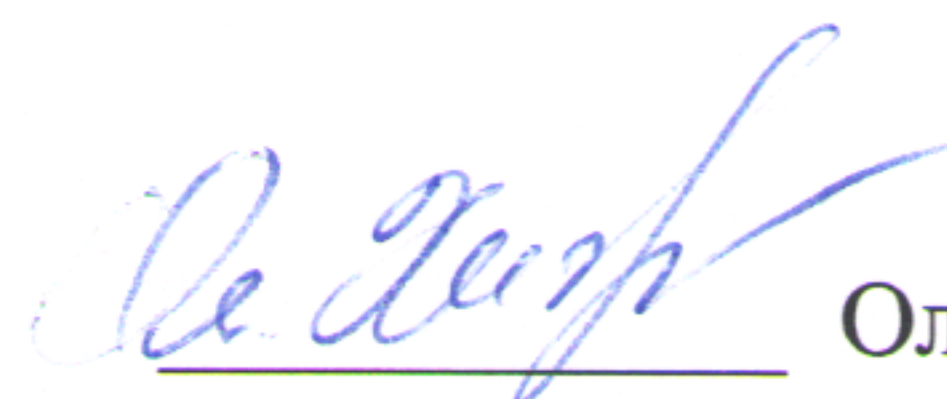
Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Круглова Івана Олександровича на тему «Вплив комплексної йонної та термічної обробки на структурно-фазові перетворення у функціональних плівкових композиціях із нанорозмірними шарами Ni, Cu, Cr, V» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є завершеним науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для галузі знань 13 Механічна інженерія.

Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п. 6–9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувач Круглов Іван Олександрович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань «13 Механічна інженерія» за спеціальністю «132 Матеріалознавство».

Офіційний опонент:

Завідувач відділу спектроскопії
поверхні новітніх матеріалів
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник

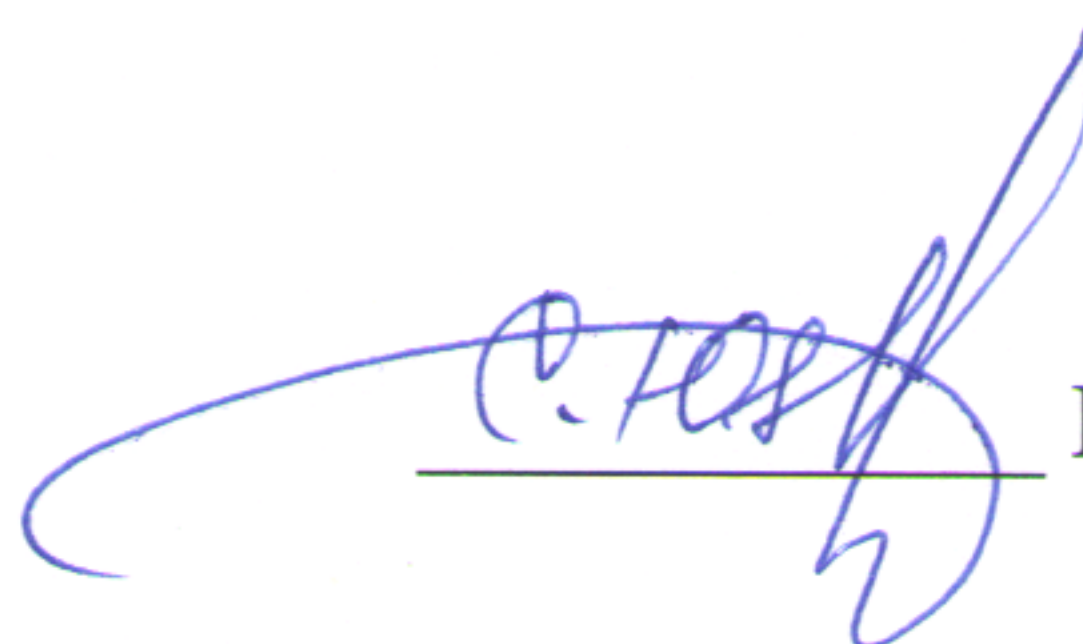
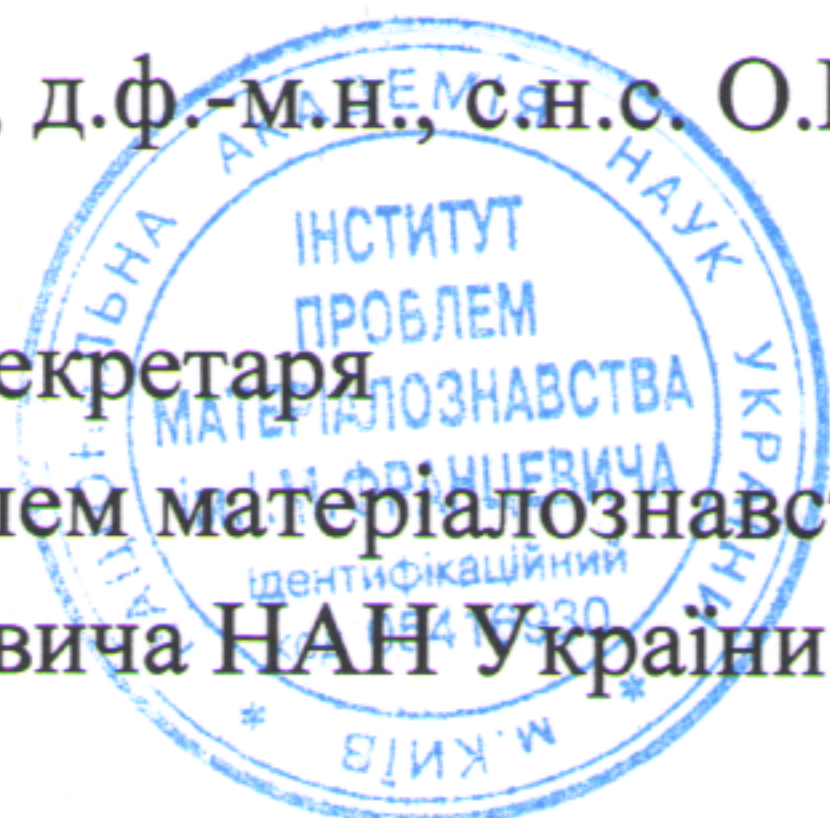


Олег ХИЖУН

«28» березня 2023 року

Підпис зав. від., д.ф.-м.н., с.н.с. О.Ю. Хижун засвідчую:

Т.в.о. ученого секретаря
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України



Юлія СЕВРУК