

РЕЦЕНЗІЯ
на дисертаційну роботу
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»,**

представлену на здобуття ступеня доктора філософії
в галузі знань 13 «Механічна інженерія»
за спеціальністю 132 «Матеріалознавство»

Актуальність теми дисертації.

Розвиток ефективних технологій виготовлення наноелектронних приладів вимагає від функціональних елементів в нанорозмірному стані підвищення ступеню швидкодії та стабільності поряд із зниженням вартості виробництва. Зокрема цього зниження можна досягти заміною дорогих золотих та срібних контактних з'єднань на тонкоплівкові матеріали на основі Cu з високими значеннями її електро- та теплопровідності, механічної оброблюваності, стійкості до електроміграції і низькою реакційною здатністю, оскільки мідь в 80 раз дешевша ніж срібло. При цьому проблеми довгострокової надійності пов'язані з адгезією, дифузією та корозійною стійкістю матеріалів вирішуються створенням багатошарових тонкоплівкових композицій, в яких уповільнюється корозія та покращується адгезія провідного шару. Однак, як при короткочасних, так і довготривалих термічних впливах за різних умов особливого значення набуває питання про довговічність та термічну стабільність таких структур. Оскільки в багатошарових тонкоплівкових структурах з підвищеною кількістю інтерфейсів вирішальним фактором, що визначає термічну стабільність системи, є розуміння особливостей внутрішніх та зовнішніх дифузійних процесів та структурно-фазових перетворень, то вивчення в дисертаційній роботі застосування зовнішніх енергетичних впливів комплексної іонної та термічної обробки на структурно-фазові перетворення в функціональних плівкових композиціях з нанорозмірними шарами Ni, Cu, Cr, V визначає оптимальні умови їх обробки для використання в схемах наноелектроніки. Тому проведені автором дослідження та виявлені ним фізико-хімічні закономірності є надзвичайно **актуальними**.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

1. Встановлені параметри низькоенергетичної іонно-променевої обробки багатошарових нанорозмірних плівкових систем Ni/Cu/Cr(V)/Si₍₁₀₀₎, Cr/Cu/Ni/Si₍₁₀₀₎, замінниках дорогих золотих і срібних контактних і провідних елементів чіпів, при яких відсутність структурно-фазових перетворень

супроводжується зменшенням геометричних розмірів кристалітів у зовнішньому шарі Ni.

2. Визначено умови йонно-променевої обробки ($E = 800$ еВ, дозою опромінення $5,6 \cdot 10^{16}$ йон/см² та густиною йонного струму 4 мкА/см²) нанорозмірної системи Ni/Cu/Cr/Si(100), при яких зменшується адсорбційна здатність поверхні у кисневому та вологому середовищах, а також відновлюються оксидні прошарки на внутрішніх межах розділу шарів. Це покращує (новизна 8) корозійну стійкість таких композицій з провідним шаром міді, а комплексний вплив термічної обробки ($T = 450$ °С, $t = 900$ с, $P = 10^{-3}$ Па) підвищує адгезійну міцність та зносостійкість.

3. Враховуючи ефект «дальнодіючого впливу» низькоенергетичних іонів, запропоновано модель механізмів йонно-стимульованих фізико-хімічних взаємодій на різних межах розділу багат шарових нанорозмірних плівкових композицій.

4. Автором з'ясовано, що в нанощарах Ni/Cu в температурному інтервалі 300–450 °С, поряд з умовами додаткового йонного опромінення, відбувається формування безперервного ряду твердих розчинів заміщення на основі Cu, концентрація Ni в яких залежить від конфігурації шарів і за однакових умов відпалу є більшою в системі Cr/Cu/Ni/Si(100) порівняно з системою Ni/Cu/Cr/Si(100); внаслідок дифузійної взаємодії атомів Cu та Ni, яка здійснюється за різними механізмами: для Ni домінуючим є об'ємний механізм дифузії, а для атомів Cu – зернограничний механізм.

5. Показано, що в процесі дифузійного структуро- та фазоутворення при відпалі нанорозмірної системи Ni/Cu/Cr/Si(100) в атмосфері проточного аргону ($P = 200$ Па) порівняно із відпалом у вакуумі ($P = 10^{-3}$ Па) 1) в ~ 4 рази збільшується концентрація Ni у твердому розчині Cu-Ni внаслідок прискорення дифузії атомів Ni до шару Cu за об'ємним механізмом; 2) інтенсифікується дифузія атомів Cr до зовнішньої поверхні на відміну від атомів Cu та зростає дефектність кристалічної структури.

6. Показано, що заміна матеріалу адгезійного шару на підкладці з Cr на V (системи Ni/Cu/Cr/Si(100), Ni/Cu/V/Si(100)) за умов термічної обробки в атмосфері аргону до температури 550 °С: 1) змінює концентрації Ni та Cu у твердому розчині не більше ніж на 5 ат.%; 2) не впливає на температуру гомогенізації та кінцевий фазовий склад (Cu₅₃Ni₄₇); 3) гальмує дифузію атомів матеріалу адгезійного шару до зовнішньої поверхні; 4) запобігає дефектоутворенню та насиченню домішками.

7. Встановлено, що вплив йонно-променевої/плазмової обробки на термічну стабільність плівкових композицій із нанорозмірними шарами Ni, Cu, Cr, V у різних газових середовищах (вакуум, аргон) в інтервалі температур 300–550 °С проявляється у наступному: 1) гальмуванні дифузії атомів матеріалів нижнього адгезійного шару (Cr, V) та верхнього шару Ni до проміжного шару Cu; 2) зменшенні в твердому розчині на основі Cu атомної концентрації Ni до ~ 2 разів; 3) зменшенні кількості домішкових атомів кисню та вуглецю у шарі Cu; 4) відновленні оксидних прошарків на внутрішніх межах розділу; 5) стабілізації нанокристалічної структури внаслідок гальмування процесів рекристалізації.

Новизна відображена в усіх пунктах забезпечена детальним аналізом літературних даних проведеним автором в літературному огляді та перевіркою тексту дисертації на плагіат. Крім того, новизна отриманих результатів підтверджена і гарантована рецензіями на статті автора, опубліковані в 10-ти статтях наукових журналів з Q1, Q2 і Q3, що індексуються базами даних Scopus і Web of Science. Крім того, результати наведені в дисертації пройшли апробації на 7-ми міжнародних конференціях за напрямком проведених автором досліджень.

Достовірність отриманих автором результатів забезпечена надсучасними методами отримання нанорозмірних плівкових систем та їх комплексним дослідженням в умовах *in-situ* на матеріалознавчому бімлайні BL44B2 RIKEN SPring-8 Center, Японія, мас-спектроскопічних вимірювань із використанням системи INA-X, SPECS GmbH Berlin, Оже-електронної спектроскопії за допомогою мікрозонду Jeol Jamp-9500F, просвічуючої електронної мікроскопії, *in-situ* електронографії, атомно-силової мікроскопії, трибологічних та корозійних випробувань. Крім того, достовірність отриманих залежностей результатів від умов отримання та дослідження забезпечена сучасними комп'ютеризованими методами їх обробки та побудови залежностей, які відповідають сучасним науковим засадам.

Отримані наукові результати та їх залежності на високому науковому рівні обґрунтовані на основі сучасних фізико-хімічних теорій та явищ притаманних матеріалам в нанорозмірному стані і не протирічать сучасним поглядам на фізико-хімічні процеси, що протікають в конденсованих матеріалах.

Наукові дослідження були виконані здобувачем на кафедрі фізичного матеріалознавства та термічної обробки КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках: науково-дослідних тем «Вплив йонного опромінення на структуру, абсорбційну здатність та корозійні властивості нанорозмірних металевих композицій» (номер державної реєстрації 0118U000221), «Низькотемпературне формування нанорозмірних плівкових матеріалів з ефектом пам'яті форми для сучасних мікроелектромеханічних систем» (номер державної реєстрації 0121U110283) за підтримки МОН України; міжнародного проекту №G-202108-68019 між КПІ ім. Ігоря Сікорського та Каліфорнійським університетом в Лос-Анджелесі за фінансової підтримки CRDF Global (Фонду цивільних досліджень та розвитку США) та МОН України; індивідуальних грантів синхротронного центру SPring-8 Національного інституту фізико-хімічних досліджень RIKEN, Японія (2016–2019 рр.) під керівництвом професора, доктора фізико-математичних наук, професора кафедри фізики металів Волошко Світлани Михайлівни.

Отже, в дисертаційній роботі поставлене наукове завдання вивчити вплив іонно-променевої та термічної обробки на структурно-фазові перетворення у функціональних багатошарових нанорозмірних плівкових композиціях металів Ni, Cu, Cr, V, для чого слід:

1. Встановити вплив параметрів низько-енергетичної іонно-променевої обробки (енергія опромінення 400–2000 еВ, доза $1,4 \cdot 10^{16}$ – $1,1 \cdot 10^{17}$ йон/см², густина струму 4 мкА/см²) на структурно-фазові зміни та фізико-хімічні взаємодії в обраних для дослідження системах.

2. Визначити закономірності дифузійного структуро- та фазоутворення за низько-температурної (до $0,3 T_{пл}$) термічної обробки, а також: а) атомні механізми концентраційних змін; б) роль дефектів кристалічної структури; в) вплив газового середовища термічної обробки; г) варіювання матеріалу адгезійного шару (Ni/Cu/Cr/Si₍₁₀₀₎, Ni/Cu/V/Si₍₁₀₀₎); д) зміни конфігурації наночарів (Ni/Cu/Cr/Si₍₁₀₀₎, Cr/Cu/Ni/Si₍₁₀₀₎).

3. Вивчити вплив попередньої іонно-променевої/плазмової обробки на структурно-фазовий стан, окисно-відновні процеси та домішкові ефекти при термічній обробці.

4. Дослідити функціональні властивості (корозійну- та зносостійкість, адгезійну міцність) багатошарових нанорозмірних систем після комплексних низькоенергетичних впливів.

Поставлене завдання виконано повністю, здобувач повною мірою оволодів методологією наукової діяльності.

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

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

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям «Створення принципово нових технологій та матеріалів для роботи в екстремальних умовах довготривалої експлуатації».

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадіння, 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. Тому автор не порушив принципи академічної доброчесності.

Мова та стиль викладення результатів.

Дисертаційна робота написана українською мовою, текст дисертації викладений науковим стилем, дотримуючись послідовності висловлених думок і тверджень, доступними реченнями, які повністю розкривають суть отриманих результатів, їх аналізу та висновків без русизмів і з використанням загальноприйнятої в фізиці, хімії та матеріалознавстві термінології.

Дисертація складається з вступу, 3-х розділів, висновків, списку літератури та додатків. Загальний обсяг дисертації 178 сторінок.

У вступі на основі аналізу сучасного стану досліджень нанорозмірних систем багатошарових плівок, які використовуються для з'єднань функціональних нанoeлементів чіпів, контактів з кремнієвими елементами сонячних батарей автор показав, що використання, на порядок дешевших, багатошарових плівок із струмопровідним мідним шаром, вимагає

вивчення впливу модифікації поверхневих шарів комплексною іонно-променевою та термічною обробкою на керування дифузійними процесами та структурно-фазовими перетвореннями для досягнення і визначення умов фазової стабільності, зносо- та корозійної стійкості струмопровідних шарів. Завдяки цьому тут обґрунтована актуальність виконаних досліджень. Чітко сформульовані мета роботи, задачі та предмет дослідження і вказані об'єкти досліджень. Також наведені назви 2-х науково-дослідних тем (№0118U000221, №0121U110283), які виконувались на кафедрі фізичного матеріалознавства та термічної обробки КПІ ім. Ігоря Сікорського та 4-го індивідуальних грантів синхротронного центру SPring-8 RIKEN, Японія (2016-2019 рр.) і міжнародного проекту (#G-202108-68019) між КПІ ім. Ігоря Сікорського та University of California Los Angeles.

Представлені, охарактеризовані вище, 8-м обґрунтованих формулювань, що висвітлюють новизну, отриманих автором результатів. Висвітлене практичне значення показує, що проведене вивчення цілеспрямованого формування структурно-фазових станів, стабілізації структурних властивостей та досягнення покращених експлуатаційних характеристик нанорозмірних вакуумно-конденсованих металевих матеріалів розкриває технологічні умови виготовлення дешевих нанорозмірних струмопровідних елементів електронних пристроїв.

Описаний особистий внесок здобувача наукового ступеню детально висвітлює внески його участі в усі етапи досліджень та публікації. У вступі також наведені назви усіх міжнародних конференцій та семінарів і вказана структура дисертації, в якій на 178-ми сторінках міститься 151 сторінка основного тексту, 64 рисунки та 6 таблиць.

У першому розділі висвітлений аналіз літературних даних, що стосуються структури, властивостей нанорозмірних металевих тонкоплівкових композицій, які застосовуються в сучасних технологіях мікро- та наноелектроніки, мікроприладобудування, фотовольтаїки та ін. Висвітлено вплив фізико-технологічних параметрів отримання та обробки тонкоплівкових металевих матеріалів на формування їх структури, фазового складу та властивостей. Проаналізовано деякі особливості застосування низько-енергетичного іонного опромінення для їх модифікації та процесів дифузійно-індукованого формування структури та фазового складу у цих матеріалах за умов енергетичного впливу різного походження. Аналізуючи приклади використання різних (зокрема Ni, Cr, V) багат шарових матеріалів із струмопровідним шаром міді з його захистом від корозії дорогоцінними металами та стримуванням дифузійної взаємодії з кремнієвими підкладками автор показав, що є необхідним глибоке розуміння дифузійно-індукованих процесів, що протікають як в об'ємі, так і на границях розділу таких систем за умов різних енергетичних впливів, із варіюванням параметрів осадження, атмосфери обробки, вологості тощо. На основі проведеного вивчення літературних джерел були сформульовані мета, предмет, об'єкти і завдання дослідження.

У другому розділі викладена методика дослідження, в якій обґрунтований вибір дво- та тришарових систем Cu(25 нм)/Cr(25 нм), Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм)/Si₍₁₀₀₎, Cr(25 нм)/Cu(25 нм)/Ni(25 нм)/Si₍₁₀₀₎ і Pt(15 нм)/Tb(10

nm)/Fe(15 nm)/SiO₂(100 nm)/Si(100) та Pt(15 nm)/Mn(7,5 nm)/Fe(15 nm)/ SiO₂(100 nm)/Si(100), зумовлений необхідністю забезпечення задовільних корозійностійких (верхній шар) та адгезійних (нижній шар) властивостей системи з основним провідним шаром Cu. Описані особливості одержання цих плівок методами магнетронного осадження і термічного резистивного випаровування та підготовки підкладок. Важливо, що режим відпалу проводився в середовищах вакууму (10^{-3} Па) та аргону (200 Па) і *in-situ* в колоні електронографу EMP-100M. Наведено режими низько-енергетичної іонно-променевої (іони Ar⁺) та іонно-плазмової обробки. Висвітлено параметри рентгено-структурного аналізу за допомогою мідного (Rigaku Ultima IV та Rigaku RINT) K_α- та синхротронного випромінювання (метод широко-кутового розсіювання ковзаючого рентгенівського променя GIWAXS). Показано, що використання методу GIWAXS дало можливість розділення дифракційних рефлексів від різних фаз з близькими кутовими положеннями (наприклад, рефлексів Ni (111) та Cr (110) або Ni (200) та Cu (200)).

В цьому розділі розкрита суть мас-спектрометрії вторинних іонів (МСВІ), яка дозволяє аналізувати як поверхневий шар, так і пошаровий розподіл хімічних елементів за товщиною зразка в інтервалі від кількох ангстрем до десятків мікрометрів та нейтральних частинок (МСВН) і проаналізовано їх переваги та недоліки. Вказано, що для дослідження хімічного складу досліджуваних систем методом МСВІ застосовано пристрій Ion Tof IV за допомогою первинних пучків O⁺ (1 кеВ) і негативних йонів Cs⁻ (2 кеВ) та мас-спектрометр MS-7201M з первинними позитивними іонами Ar⁺ для реєстрації розподілу вторинних іонів основних компонентів та фрагментарних іонів оксидів металів.

Для мінімізації впливу матричного ефекту на точність визначення хімічного складу поверхонь плівок був застосований метод МСВН, оскільки ймовірність іонізації різних хімічних елементів є практично ідентичною, бо іонізація частинок здійснюється вже після їх емісії з поверхні зразка. Крім того, за допомогою Оже електронної спектроскопії проводився пошаровий хімічний аналіз тонкоплівкових зразків шляхом розпорошення їх поверхні іонами Ar⁺ з енергією 1 кеВ під кутом 30° відносно поверхні і отримувались мапи розподілу хімічних елементів в Оже та вторинних електронах з похилого кратеру після іонного розпорошення та Оже-аналізу. При дослідженнях методом трансмісійної електронної мікроскопії використовувались тонкоплівкові зразки осаджені на свіжі сколи монокристалів NaCl, які розчинялись дистильованою водою.

Дослідження поверхні та кратерів іонного розпорошення тонкоплівкових зразків проведено методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з використанням мікрозонду Jamp-9500F із роздільною здатністю у вторинних електронах у 3 нм. Дослідження і реєстрація картини дифракції електронів відбувалися в процесі *in-situ* нагріву зразка в колоні електронографу. Описаний метод атомно-силової мікроскопії, яка застосовувалась для дослідження морфології поверхні тонкоплівкових зразків за допомогою скануючого зондового мікроскопу SII Nano Technology з кантилевером OLYMPUS OMCL AC160TS.

Розглянута методика трибологічних досліджень проведених автором для визначення коефіцієнтів тертя та зносостійкості способом “pin-on-disk”, який полягає в мікрокруговому терті індентора Роквелла з одночасною реєстрацією сили тертя. Також відмічено, що морфологію сформованих доріжок тертя досліджували безконтактним оптичним профілометром «Мікрон-альфа» з нанометричною точністю по вертикалі. При цьому прилад дозволяє реєструвати тривимірну топографію поверхні із можливістю її кількісної оцінки.

Для визначення умов отримання корозійностійких властивостей плівок проведено їх дослідження методом потенціометричного анодно-катодного сканування у водному розчині NaCl (3 мас. %) за стандартною триелектродною схемою та вивчено залежності потенціалу від часу та потенціалу від густини іонного струму.

Отже із проведеного аналізу 2-го розділу, присвяченого опису вибору, отримання та повного набору методів дослідження, видно, що їх абсолютно достатньо для визначення умов виготовлення якісних і дешевих нанорозмірних тонкопліткових струмопровідних матеріалів необхідних для застосування в наноелектроніці і нановольтаїці.

У третьому розділі викладено вплив комплексної іонної та термічної обробки на структурно-фазові перетворення у нанорозмірних композиціях із шарами Ni, Cu, Cr, V. Цей розділ складається з 3-х підрозділів, кожен із яких розбивається на декілька пунктів і підпунктів.

У підрозділі 3.1 вивчені структурно-фазові зміни та фізико-хімічні взаємодії в системі Ni/Cu/Cr при низько-енергетичній обробці іонами Ar^+ з енергіями 400–2000 еВ, дозами опромінення $1,4 \times 10^{16} - 1,1 \times 10^{17}$ іон/см² і густиною струму 4 мкА/см². Для збереження необхідної товщини захисного шару Ni важливими є отримані результати досліджень його залишкової товщини d після розпорошення внаслідок різних параметрів іонно-променевої обробки. При цьому, визначена тривалість опромінення за найменшої вказаної енергії іонів не повинна перевищувати 2400 с і виявлено, що при однакових енергіях 800 еВ та дозах опромінення $D = 5,6 \times 10^{16}$ іон/см² при 4-кратному опроміненні по 300 с залишкова товщина d в 1,4 рази більша ніж при неперервному. Водночас при 600 еВ і $D = 8,4 \times 10^{16}$ іон/см² цей ефект має протилежний характер, тобто d в 1,2 рази менша. Тому такі цікаві залежності мають перспективу для майбутніх досліджень.

Рентгено-дифракційні дослідження (п.п. 3.1.2) з використанням синхротронного випромінювання методом GIWAXS не виявили зміни фазового складу та параметрів ґратки ГЦК-Ni, ГЦК-Cu і ОЦК-Cr після режимів іонно-променевої обробки, за винятком максимальної енергії (2000 еВ) іонів Ar^+ . (думаю, що це наслідок деформації ґратки нікелю при проникненні в нього іонів) і вважаю цей результат важливим, який вказує на обмеження величини енергії іонів необхідних для збереження кристалічної структури верхнього шару плівки. Водночас цікавим є те, що при 4-му ($E = 800$ еВ, $t = 300 \times 4$ с, $D = 5,6 \times 10^{16}$ іон/см²) і 6-му режимах ($E = 1400$ еВ, $t = 600$ с, $D = 2,8 \times 10^{16}$ іон/см²) співвідношення інтенсивностей Ni(111) + Cr(110) і Cu(111) близькі, як і залишкові товщини d , тоді як при 2-му ($E = 600$ еВ, $t = 300 \times 6$ с, $D = 8,4 \times 10^{16}$ іон/см²), 3-му ($E = 600$ еВ, $t = 1800$ с, $D = 8,4 \times 10^{16}$ іон/см²) і 7-му ($E = 2000$ еВ, t

$= 300 \times 6$ с, $D = 1,4 \times 10^{16}$ іон/см²) режимах інтенсивності вказаних ліній рівні за різних залишкових товщин. Також виникає питання чому при однакових залишкових товщинах, отриманих при 1-му ($E = 400$ еВ, $t = 2400$ с, $D = 11 \times 10^{16}$ іон/см²) і 5-му ($E = 800$ еВ, $t = 1200$ с, $D = 5,6 \times 10^{16}$ іон/см²) режимах співвідношення ліній Cu(111) до Ni(111) + Cr(110) істотно відрізняються. Зважаючи на технологічне значення результатів цих параметрів обробки варто би з'ясувати причини їх відмінностей. Також пояснення потребує важливий технологічний результат, який свідчить, що при 600 еВ і однаковій дозі неперервного опромінення розпорошена товщина шару Ni менша ніж в імпульсному режимі, тоді як при збільшенні енергії іонів до 800 еВ в неперервному режимі навпаки розпорошується більша товщина Ni.

Зміни хімічного складу шарів (п.п. 3.1.3) до і після різних режимів іонно-променевої обробки досліджені методом МСВІ з використанням Cs⁻ та O⁺ дозволили автору отримати якісні оцінки вмісту домішок кисню та вуглецю за глибиною в системі Ni/Cu/Cr і показати, що концентрація оксидів, зокрема нікелю, зв'язана з морфологією поверхні усіх зразків вивчених за допомогою АСМ. Важливим досягненням цих вимірювань є розрахунок коефіцієнтів пасивації шарів, які свідчать, що максимальні позитивні значення коефіцієнтів пасивації усіх шарів на рівні 70%, які спостерігаються для 2-го і 5-го режимів, вказують на мінімальну хемisorбцію кисню опроміненого зразка порівняно з вихідним станом, тоді як від'ємні значення, зокрема \square_{Cr} , говорять про інтенсивний перебіг окиснювальних процесів Cr під час іонного опромінення в 3-му режимі і поверхні Ni в 6-му режимі, шорсткість поверхні якого за даними АСМ найбільша.

Дуже важливим є досліджене проходження окисно-відновних процесів (п.п. 3.1.4) в залежності від режимів іонно-променевої обробки шарів плівки, які виявили зростання потовщення шарів міді і хрому при зростанні енергії опромінюючих іонів від 600 до 800 еВ та, що цікаво, при зниженні дози опромінення. Це вкрай необхідний для практичного застосування результат, на мій погляд, є наслідком енергетичної залежності імовірності захоплення електронів позитивними іонами Ag при деіонізації кисню, тому тут є велика перспектива для наступних досліджень.

Важливим результатом вважаю запропоновану модель механізмів фізико-хімічних взаємодій на різних межах розділу, яка вказує, що завдяки збільшенню концентрації імпантованих іонів Ag⁺ при низьких енергіях опромінення найімовірніше на межах зерен, ці межі вивільняються від домішок іонів кисню під час захоплення іоном Ag⁺ збудженого від O²⁻ електрону внаслідок ударів опромінюючих іонів. Тому наявність імпантованого Ag, його накопичення прискореними шляхами дифузії змінюють адсорбційну здатність поверхні нанорозмірних металевих плівок та відповідно їх корозійну стійкість. Слід відмітити, що для підтвердження цієї моделі було вивчено зменшення адсорбційної здатності поверхонь Ni і Cu (п.п. 3.1.6) у кисневому середовищі.

У підрозділі 3.2 вивчено вплив попередньої іонно-променевої/плазмової обробки на структурно-фазовий стан, окисно-відновні процеси та домішкові ефекти при термічній обробці систем Cu/Cr, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V, Cr/Cu/Ni. Важливим результатом (п.п. 3.2.1.1) для оптимізації властивостей

струмопровідного шару є виявлене, внаслідок термічної обробки, утворення твердого розчину нікелю в міді. Показано, що заміна на підкладці адгезійного шару Cr на Ni за умов термічної обробки в атмосфері аргону змінює концентрації Ni та Cu у твердому розчині не більше ніж на 5 ат.%. При цьому в системі Ni/Cu/Cr характерною є інтенсивна дифузія атомів Cr у напрямку до зовнішньої поверхні, що супроводжується процесом окиснення (концентрація кисню в приповерхневій області сягає ~65 ат.%). Водночас в системі Ni/Cu/V гальмується дифузія атомів матеріалу адгезійного шару до зовнішньої поверхні і за даними розподілу хімічних елементів (п.п. 3.2.1.2) в Оже- і вторинних електронах в системі Ni/Cu/V наявності атомів V у приповерхневому шарі Ni не спостерігається, що запобігає дефектоутворенню та насиченню домішками, як це відбувається при дифузії хрому в приповерхневу область крізь шари міді і нікелю. Тому цей результат має дуже важливе технологічне значення.

Важливим для визначення електропровідності струмопровідного шару (п.п. 3.2.2) є дослідження впливу комплексної обробки зразків, опромінених іонами Ar^+ з енергіями 400 еВ і 800 еВ (доза $5,6 \times 10^{16}$ йон/см²) та після цього термічно відпалених в атмосфері аргону ($P = 200$ Па) за температури 450 °С упродовж 900 с, які виявили вдвічі меншу розчинність Ni в Cu в опромінених зразках і її залежність від енергії іонів. Важливо також, що з'ясована причина відмінності меншої розчинності Cu в Ni ніж Ni в Cu, оскільки для Ni домінуючим є об'ємний механізм дифузії, а атоми Cu дифундують не лише в об'єм зерен шару Ni, але і накопичуються в їх границях. До того ж на особливу увагу заслуговують (п.п. 3.2.2.4) значні зменшення кількостей кисню та домішок вуглецю в провідному шарі Cu порівняно із зразком після термічної обробки, які свідчать про те, що підвищення термічної стабільності системи Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/V(25 нм)/Si(100) можна забезпечити шляхом застосування перед термічним відпалом низько-енергетичної іонно-променевої обробки. Цінним для технологів є знайдений оптимальний режим обробки з енергією іонів 800 еВ та дозою опромінення $5,6 \times 10^{16}$ йон/см². Знайдено, що при термічній обробці у вакуумі 10^{-3} Па за температури 450 °С попередньо опроміненої іонами плівки дифузія Cu інтенсифікується до зовнішньої (3.2.3.1) поверхні системи Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/Cr(25 нм)/Si(100), а дифузія атомів Ni в шар Cu гальмується відносно простого відпалу. Якщо ж аналогічний відпал проводиться у середовищі Ar (рис. 3.33, *и*), то відбувається інтенсивна дифузія атомів Cr до вільної поверхні з наступним формуванням оксиду Cr₂O₃.

Також важливим є з'ясований факт, що формування дефектної структури при відпалі цієї системи в середовищі аргону збільшує кількість і розміри дефектів, ніж в вакуумі. Зменшення кількості домішок вуглецю та кисню та виявлене збільшення товщини шару міді (п.п. 3.2.3.2) в Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/Cr(25 нм)/Si(100) внаслідок процесів відновлення у шарі Cu під час іонного опромінення і його збереження після термічної обробки є вкрай важливим для підвищення електропровідності струмопровідного шару. Водночас пояснення цього ефекту на основі підвищення інтенсивності струму Оже-електронів внаслідок зростання густини електронів при релаксації поверхневих міжплощинних відстаней типу «стиснення» є не зрозумілим. Автор вказує, що «результати розрахунку $\Delta d/d$ для системи Ni(25 нм)/Cu(25

нм)/Cr(25 нм)/Si₍₁₀₀₎ після опромінення іонами Ar⁺ [108] свідчать про релаксацію за типом «розширення», а після відпалу іонно-опромінених зразків відбувається релаксація за типом «стиснення». Однак 1) шар Cu розширений (рис. 3.34 б) уже після опромінення до відпалу; 2) після відпалу розширення шару майже не змінилось; 3) $\Delta d/d$ у вимірюваних зразках не наведено; 4) в останньому абзаці (3.2.3.2) автор відмічає: «Розраховані параметри кристалічних ґраток цих фаз складають, відповідно, $a_{Ni} = 0,351$ нм, $a_{Cu} = 0,359$ нм, $a_{Cr} = 0,289$ нм. Подальша іонно-променева обробка не змінює вихідного фазового складу, рефлексів від оксидів чи інших сполук відсутні, а параметри ґраток усіх фаз залишаються сталими (рис. 3.36, а)», що вказує на незмінність $\Delta d/d$.

Проведений дисертантом аналіз механізмів дифузії (п.п. 3.2.3.3) даної системи в середовищі аргону і вакууму показав, що за однакових умов відпал в атмосфері аргону прискорює дифузію атомів Ni в шар Cu за об'ємним механізмом, збільшуючи концентрацію Ni в твердому розчині Cu-Ni приблизно у 4 рази, а прискорення дифузії атомів Cr до зовнішньої поверхні сприяє його накопиченню до ~25 ат.% та підвищенню дефектності кристалічної структури та концентрації домішок.

Оскільки використання плівкових контактів на основі Cu до сучасних сонячних елементів, у якості ефективної заміни срібної пасти, можливе за умови застосування Ni у якості проміжного шару між Cu та напівпровідниковою основою – Cu/Ni/Si, то важливими є проведені (п.п. 3.2.3.4) дослідження закономірностей дифузійного структуро- та фазоутворення за низькотемпературної (до $0,3 T_{пл}$) термічної обробки при зміні конфігурації плівки (Ni/Cu/Cr/Si₍₁₀₀₎ на Cr/Cu/Ni/Si₍₁₀₀₎). Тут показано, що принциповою відмінністю є відсутність структурних дефектів в системі Cr/Cu/Ni після відпалу у вакуумі на відміну від системи Ni/Cu/Cr, тоді як після її відпалу в середовищі Ar за температури 450 °C відбувається інтенсивна дифузія матеріалів шарів у тому числі і з підкладкою, а також суттєве окиснення поверхні хрому наслідком чого є порушення цілісності межі розділу з підкладкою монокристалічного Si. В п.п. 3.2.3.5 узагальнені описані раніше закономірності дифузійних процесів, які відбуваються в системах Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V та Cr/Cu/Ni в залежності від режимів в різних середовищах відпалу.

Цікавим для технологій отримання струмопровідних плівок є дослідження впливу іонно-плазмової обробки в атмосфері аргону з подальшим відпалом *in-situ* в електроннографі на структурно-фазові перетворення в системі Cu(25 нм)/Cr(25 нм) (п.п. 3.2.4). Вони показали, що комплексна обробка такої системи сприяє уповільненню процесів оксидоутворення в шарі Cr, стабілізації нанокристалічної структури внаслідок гальмування процесів рекристалізації, відновленню оксиду Cu₂O до чистої міді з характерним для її кристалічної ґратки періодом 0,361 нм.

У підрозділі 3.3 висвітлені результати вивчення функціональних властивостей багат шарових нанорозмірних систем Ni/Cu/Cr та Cr/Cu/Ni після комплексних низько-енергетичних впливів. Особливо важливим для застосування тонкоплівкових матеріалів на основі Cu у ролі контактів до сонячних елементів, які в процесі експлуатації піддаються тривалому впливу середовища підвищеної вологості, є дослідження концентрації та товщини

залягання домішок на поверхні Ni внаслідок знаходження системи Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/Cr(25 нм)/Si(100) в водяній парі протягом 2-х годин. Воно показало, що товщина нагромадженого шару домішок кисню і вуглецю на плівці, підданій іонно-променевої обробці, після витримки у водяній парі виявилась у 4-рази тоншою і з меншими концентраціями O та C ніж та, яка не оброблялась іонними променями.

Важливими результатами дослідження корозійної стійкості (п.п. 3.3.2) цієї нанорозмірної системи є знайдене підвищення потенціалу корозії у порівнянні з масивним Ni та вихідним станом плівкового зразка, яке засвідчує покращення корозійностійких властивостей досліджуваної системи на початкових етапах корозії у електролітичному середовищі водного розчину NaCl (3,5 мас.%) внаслідок застосування іонно-променевої обробки з енергіями 400, 800 і 1000 eV.

Для використання плівкових струмопровідних систем необхідні також високі механічні характеристики зокрема адгезія і зносостійкість, вивчені (п.п. 3.3.3) методами мікросклерометричного сканування та трибологічного випробування «pin-on-disk». Мікросклерометрія показала, що саме комплексна обробка дозволяє досягти покращення трибологічних характеристик багатошарової плівкової системи оскільки оцінка відношення сили адгезії після різних видів обробки до сили адгезії для зразка у вихідному стані зростає після відпалу в ~1,5 рази, після іонної обробки – у ~1,4 рази, а після комплексної обробки – у ~5,8 разів порівняно із вихідним станом. Слід відзначити з'ясовані автором фізико-хімічні процеси, які погіршують адгезію внаслідок збільшення розміру зерна, підвищення шорсткості поверхні, насичення шару Cr вуглецем, відновлення оксидних прошарків на межах розділу та покращують її завдяки тому, що застосування комплексної обробки пов'язане із комбінацією таких факторів, як зменшення кількості домішок і, в першу чергу, вуглецю на межі розділу Cr/Si, зменшення розміру ОКР у шарі Ni та відповідно значень поверхневої шорсткості в процесі іонного опромінення, а також відпал структурних дефектів за умов подальшого термічного впливу. Трибологічні випробування «pin-on-disk» показали, що поєднанням низькоенергетичного іонно-променевого впливу з термічною обробкою можна значно покращити мікро-трибологічні характеристики (коефіцієнт тертя, критичне навантаження руйнування, об'єм зношеного матеріалу, зносостійкість) плівкової системи Cr(25 нм)/Cu(25 нм)/Ni (25 нм)/ Si(100); виявлений ефект зміцнення поверхневого шару Cr обумовлюється змінами динаміки дислокацій під дією імплантованих іонів Ar.

В дисертації наведено 15 висновків, які повністю відображають науково обгрунтовані результати проведених досліджень.

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 статтях 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 КІП ім. Ігоря Сікорського та пройшли рецензування.

Також результати дисертації були апробовані на 7 наукових фахових конференціях.

Високий науковий рівень публікацій здобувача забезпечений ретельним рецензуванням, якому піддаються статті у періодичних наукових виданнях, що індексуються у базах даних Scopus, віднесених до першого – третього квартилів (Q1–Q3). Про дотримання в наукових публікаціях принципів академічної доброчесності свідчить висвітлений у вступі особистий внесок дисертанта у роботах, опублікованих у співавторстві, де показано, що окрім участі в обговоренні і аналізі результатів, оформленні матеріалів і підготовці текстів публікацій, його внесок є наступним: в роботах [1, 2, 3, 6, 9–12, 17] проведено термічну обробку тонко-плівкових зразків; в роботах [1, 3–5, 12–14, 16, 17] проведено іонну або комплексну іонно-термічну обробку тонкоплівкових зразків; в роботах [1–4, 11–17] проведено рентгеноструктурні дослідження з використанням мідного/синхротронного випромінювання; в роботах [1, 3, 4, 12–14, 16, 17] проведено теоретичні розрахунки та комп'ютерне моделювання процесів взаємодії кінетичних іонів з поверхнею досліджуваних зразків; в роботах [4, 12, 16] проведено дослідження морфології поверхні тонкоплівкових зразків; в роботах [1–4, 6, 9–17] проведено кількісні розрахунки структурних характеристик; в роботі [4] проведено профілометричні дослідження поверхні тонкоплівкових зразків.

Проведений аналіз тексту дисертації методом unіchesк виявив усього 3.61% схожості.

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

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

Поряд з відміченими вище високим науковим рівнем, важливістю і практичним значенням результатів, отриманих автором дисертації, є ряд зауважень. В першу чергу вони стосуються **наукової новизни** результатів, зокрема:

1. В 1-й новизні варто було би вказати, чому саме в указаних межах параметрів іонно-променевої обробки (ІПО) відсутні структурно-фазові перетворення.
2. Цікаво було би розкрити в новизні 2, які фізико-хімічні процеси при ІПО за вказаного режиму спричиняють зменшення адсорбційної здатності

поверхні у кисневому і вологому середовищах, та відновлення оксидних прошарків на внутрішніх межах розділу.

3. В новизні 3 необхідно би сформулювати фізичну суть моделі механізмів іонно-стимульованих фізико-хімічних взаємодій (як це подано вище в аналізі підрозділу 3.1 – останній абзац перед п.3.2).

4. З'ясовану відмінність (4-та новизна) домінуючого об'ємного механізму дифузії атомів Ni, який заміщує атоми Cu при формуванні твердих розчинів, від зерно-граничного механізму дифузії атомів Cu в шар нікелю потрібно би підтвердити тим, що атомні радіуси Ni менші ніж Cu.

5. Варто би з'ясувати чому при однакових залишкових товщинах Ni (табл. 3.1), отриманих при 1-му ($E = 400$ еВ, $t = 2400$ с, $D = 11 \times 10^{16}$ іон/см²) і 5-му ($E = 800$ еВ, $t = 1200$ с, $D = 5,6 \times 10^{16}$ іон/см²) режимах співвідношення ліній Cu(111) до Ni(111) + Cr(110) істотно відрізняються (рис. 3.3).

6. Цікаво також, чому при однакових енергіях 800 еВ та дозах опромінення $D = 5,6 \times 10^{16}$ іон/см² при 4-кратному опроміненні по 300 с залишкова товщина d в 1,4 рази більша ніж при неперервному, а при циклічному і неперервному опромінюваннях з енергією 600 еВ і дозою $D = 8,4 \times 10^{16}$ іон/см² цей ефект має протилежний характер, тобто d в 1,2 рази менша.

7. Пояснення результату збільшення товщини шару міді (п.п. 3.2.3.2) в Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/Cr(25 нм)/Si(100) на основі використання ефекту підвищення інтенсивності струму Оже-електронів внаслідок зростання густини електронів при релаксації поверхневих міжплощинних відстаней типу «стиснення» є не зрозумілим. Посилаючись на роботу [108], автор вказує, що приведені в ній «результати розрахунку $\Delta d/d$ для системи Ni(25 нм)/Cu(25 нм)/Cr(25 нм)/Si(100) після опромінення іонами Ar⁺ свідчать про релаксацію за типом «розширення», а після відпалу іонно-опромінених зразків відбувається релаксація за типом «стиснення». Однак 1) шар Cu розширений (рис. 3.34 б) уже після опромінення до відпалу; 2) після відпалу розширення шару майже не змінилось; 3) $\Delta d/d$ у вимірюваних зразках не наведено; 4) в останньому абзаці (3.2.3.2) автор відмічає: «Розраховані параметри кристалічних ґраток цих фаз складають, відповідно, $a_{Ni} = 0,351$ нм, $a_{Cu} = 0,359$ нм, $a_{Cr} = 0,289$ нм. Подальша іонно-променева обробка не змінює вихідного фазового складу, рефлексії від оксидів чи інших сполук відсутні, а параметри ґраток усіх фаз залишаються сталими (рис. 3.36, а)», що вказує на незмінність $\Delta d/d$.

Також виявлено ряд зауважень технічного характеру, зокрема: в реченні (стор. 45) «Варіювання товщини шарів призводило до, що визначали властивості тонкоплівкової системи» пропущені слова; 2) на рис. 3.2 відсутній 7-й режим; 3) на графіках (рис 3.5 та інших) відсутні довірчі інтервали; 4) на рис 3.14 не розшифровані розподіли окислів; 5) на рис 3.15 слід було вказати товщини шарів; 6) на рис. 3.24 не розшифровано зміст виразу так осаджено «as der» не вказано як; 7) в останньому реченні на стор. 110 не зрозуміле його закінчення «у разі комплексної обробки. П. із збільшенням енергії первинного пучка йонів»; 8) на стор. 119 і 120 подані посилання на рисунок (рис. 3.32, жс)

(рис. 3.32, е,з) замість (рис. 3.33, ж) та (рис. 3.33, е,з); 9) на стор. 131 текст першого абзацу дослівно повторює текст попереднього абзацу на сторінках 129-130; 10) в цьому ж абзаці 1-ше речення 2-й рядок дано посилення на (рис. 3.37 е), а повинно бути (рис. 3.37 д); 11) на рис. 3.38 (стор. 132) позначення систем 1 і 2 нанесені навпаки; 12) на стор. 138 в 1-му реченні 2-го абзацу не сказано мікроструктура якої системи описується; 13) на стор. 139 в другому абзаці не вказано якою оксидною фазою оточені зерна Cu в області "В"; 14) на стор. 143 2-й абзац 3-й рядок в слові «порівняно» пропущена буква «о».

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

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 закінченим 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.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.

Рецензент:

Професор кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії,
доктор фіз.-мат. наук, професор
кафедри металознавства
та термічної обробки



Ярослав ЗАУЛИЧНИЙ

«27» березня 2023 року

Підпис Я.В. Зауличного засвідчую