

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.

Актуальність теми дисертаційної роботи обумовлена широким використанням тонкоплівкових матеріалів на основі Cu у якості функціональних елементів мікроелектроніки та фотовольтаїки. Досить перспективним, вважається застосування нанорозмірних шарів Cu у якості електричних контактів для сонячних елементів на основі кремнію. При цьому важливою тенденцією сучасного матеріалознавства і технологій є перехід в область надтонких матеріалів. Однак на сьогодні широке практичне використання мідних контактів, у тому числі і в галузі фотовольтаїки, обмежується низкою факторів, серед яких низька корозійна стійкість Cu, активна дифузійна взаємодія з підкладкою кремнію та незадовільна адгезія до цієї підкладки. Для подолання цих негативних факторів в даній дисертаційній роботі пропонуються додаткові ефективні засоби захисту провідного шару Cu за допомогою багатшарових нанорозмірних систем Cu/Cr, Ni/Cu/Cr, Ni/Cu/V, Cr/Cu/Ni за умов комплексного впливу іонного опромінення та термічної обробки, що є актуальним завданням, як з наукової, так і з практичної точок зору.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження складається з 8 положень серед яких можна виділити наступні:

1. Встановлено, що за досліджених параметрів низькоенергетичної іонно-променевої обробки (енергія 400–2000 еВ, доза $1,4 \cdot 10^{16}$ – $1,1 \cdot 10^{17}$ іон/см², густина струму 4 мкА/см²) у плівкових системах Ni/Cu/Cr(V)/Si₍₁₀₀₎, Cr/Cu/Ni/Si₍₁₀₀₎ з товщиною шарів 25 нм відсутні структурно-фазові перетворення за виключенням зменшення геометричних розмірів кристалітів у зовнішньому шарі Ni.

2. З'ясовано, що дифузійне фазоутворення в наночарах Ni/Cu в температурному інтервалі 300–450 °С, у тому числі і за умов додаткового іонного опромінення, відбувається з формуванням безперервного ряду твердих розчинів заміщення на основі Cu, концентрація Ni в яких залежить від конфігурації шарів. Дифузійна взаємодія здійснюється за різними механізмами:

для Ni домінуючим є об'ємний механізм дифузії, а для атомів Cu – зернограничний механізм.

3. Визначено, що внаслідок відпалу в атмосфері проточного аргону ($P = 200$ Па) порівняно із відпалом у вакуумі ($P = 10^{-3}$ Па) спостерігається наступне: а) прискорюється дифузія атомів Ni до шару Cu за об'ємним механізмом; б) збільшується концентрація Ni у твердому розчині Cu-Ni до ~ 4 разів; в) інтенсифікується дифузія атомів Cr до зовнішньої поверхні; збільшується дефектність кристалічної структури і концентрація домішок.

4. Показано, що зміна матеріалу адгезійного шару з Cr на V не впливає на: а) концентрацію Ni та Cu у твердому розчині (відмінність не більше ніж 5 ат.%) та б) температуру гомогенізації та кінцевий фазовий склад ($\text{Cu}_{53}\text{Ni}_{47}$), але гальмує: в) дифузію атомів матеріалу адгезійного шару до зовнішньої поверхні та г) дефектоутворення та насичення домішками.

5. Встановлено, що як іонно-променева, так і іонно-плазмова обробки плівкових композицій із нанорозмірними шарами Ni, Cu, Cr, V у різних газових середовищах (вакуум, аргон) в інтервалі температур 300–550 °C призводять до: а) гальмування дифузії атомів матеріалів нижнього адгезійного шару (Cr, V) та верхнього шару Ni до проміжного шару Cu; б) зменшення в твердому розчині на основі Cu атомної концентрації Ni до ~ 2 разів; в) зменшення кількості домішкових атомів кисню та вуглецю у шарі Cu; г) відновлення оксидних прошарків на внутрішніх межах розділу; д) стабілізації нанокристалічної структури внаслідок гальмування процесів рекристалізації; та е) уповільнення процесів оксидоутворення в шарі Cr.

Представлені наукові результати є достовірними, що підтверджується застосуванням комплексу надсучасних фізичних методів дослідження, які детально наведені у другому розділі.

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

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

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям «Нанорозмірне матеріалознавство для потреб сучасних технологій».

Аналіз звіту подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадиння, свідчить, 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.

Мова та стиль викладення результатів.

Дисертаційна робота написана українською мовою. Оформлена послідовно та структуровано, згідно до існуючих вимог. Текст дисертаційної

роботи викладено доступно, з дотриманням науково-технічного стилю мовлення, з використанням загальноприйнятої наукової термінології та відповідними посиланнями на роботи інших вчених відповідного наукового напрямку.

Дисертація складається з вступу, трьох розділів, висновків, списку літератури та додатків. Загальний обсяг дисертації складає 178 сторінок.

У вступі до дисертаційної роботи аргументовано висвітлено актуальність роботи, спираючись на аналіз літературних джерел за науковим напрямком. Сформульована основна мета дисертаційної роботи, для досягнення якої поставлені відповідні задачі дослідження. Зазначено об'єкт та предмет дослідження. Перераховано комплекс сучасних фізичних методів дослідження. Вказано зв'язок з низкою науково-дослідних робіт, а також національних, міжнародних та персональних грантів. Описано практичну значимість отриманих наукових результатів, яка полягає у використанні комбінації енергетичних впливів різної природи задля цілеспрямованого формування структурно-фазових станів, стабілізації структурних властивостей та досягнення покращених експлуатаційних характеристик тонкоплівкових матеріалів для мікро- та наноелектроніки і фотовольтаїки.

У першому розділі на основі критичного аналізу літератури надано характеристику ролі низькоенергетичних зовнішніх впливів у структурно-фазових перетвореннях в тонкоплівкових композиціях та виявлено основні тенденції впливу фізико-технологічних параметрів виробництва та низькоенергетичних обробок вакуумно-конденсованих металевих матеріалів на їхню структуру і властивості. При цьому розглянуто вплив на перебіг дифузійного фазоутворення таких технологічних параметрів як: склад атмосфери відпалу, товщина шарів та додаткових проміжних шарів до металевих вакуумно конденсованих плівкових композицій, їх бар'єрні та стабілізуючі властивості. Доведено перспективність застосування комбінованої низькоенергетичної йонної та термічної обробки тонкоплівкових металевих матеріалів для використання в мікро- та наноприладобудуванні, мікро- та наноелектроніці, фотовольтаїці та окреслено шляхи розвитку технологій отримання технічно актуальних пристроїв різноманітного призначення.

У другому розділі розглянуто методичні аспекти роботи: обґрунтовано вибір складу нанорозмірних плівкових композицій; охарактеризовано комплекс використаних експериментальних методів, зокрема, для виготовлення зразків методами магнетронного та резистивного осадження та дослідження їхньої структури, фазового складу та властивостей; наведено режими термічної обробки та іонних впливів. Обґрунтовано доцільність використання синхротронного випромінювання для структурних досліджень обраних тонкоплівкових об'єктів. Для дослідження змін структури та фазового складу нанорозмірних плівкових зразків застосовано рентгеноструктурний фазовий аналіз. Дослідження хімічного складу нанорозмірних систем методом мас-спектрометрії вторинних іонів проведено із застосуванням пристрою Ion Tof IV. Пошаровий хімічний аналіз проведено методом Оже-електронної спектроскопії з використанням пристрою Jeol Jamp-9500F. Для проведення in-

situ електронографічного аналізу тонкоплівкових зразків застосовано електронограф ЕМР-100. Дослідження морфології поверхні тонкоплівкових зразків проведено методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) з застосуванням скануючого зондового мікроскопу SII Nano Technology. Дослідження зносостійкості та адгезійних властивостей проведено за допомогою наноіндентору Micron-gamma. Трибологічні властивості досліджено з використанням двох різних типів випробувань: методу склерометрії та методу мікрокругового тертя "pin-on-disk". Дослідження корозійностійких властивостей проведено методом потенціометричного анодно-катодного сканування у водному розчині NaCl (3 мас. %) за стандартною триелектродною схемою.

У *третьому розділі* представлені експериментальні результати та їх обговорення щодо впливу комплексної іонної та термічної обробки на структурно-фазові перетворення у нанорозмірних композиціях із шарами Ni, Cu, Cr, V. В першу чергу, увага приділяється дослідженню структурно-фазових змін та фізико-хімічних взаємодій в системі Ni/Cu/Cr після низькоенергетичної іонно-променевої обробки. Зазначається, що вибір експериментальних параметрів іонно-променевої обробки базувався на попередніх теоретичних розрахунках за класичною теорією Зигмунда. Використання синхротронного випромінювання дозволило встановити, що після іонно-променевої обробки за обраних режимів не відбувається структурно-фазових перетворень, однак зменшується розмір ОКР Ni. Зафіксовано формування оксидних фаз на границях розділу, причому інтенсивність сигналу вторинних іонів від оксидних фаз значно зменшується за умов використання певних режимів іонно-променевої обробки.

Представлено результати зі встановлення закономірностей дифузійного структуро- та фазоутворення за умов низькотемпературної термічної обробки та комплексних низькоенергетичних впливів. Термічну обробку в інтервалі від 200 до 600 °C проведено у вакуумі та середовищі аргону. Показано, що в усьому дослідженому інтервалі температур формується ряд твердих розчинів заміщення Cu-Ni, вміст Ni в яких залежить від конфігурації шарів та середовища відпалу. При цьому, заміна нижнього адгезійного шару з Cr на V не впливає кінцевий фазовий склад, але дозволяє загальмувати процеси дефектоутворення та дифузії матеріалу нижнього шару до зовнішньої поверхні, тобто покращити термічну стабільність.

Продемонстровано вплив газового середовища термічної обробки на термічну стабільність досліджуваних нанорозмірних систем. Наприклад, відпал системи Ni/Cu/Cr у вакуумі порівняно із аргонем дозволяє: загальмувати дифузію атомів Ni до шару Cu та атомів Cr до зовнішньої поверхні; зменшити концентрацію Ni у твердому розчині Cu-Ni до ~4 разів; запобігти дефектоутворенню та насиченню домішками. Співставлення даних, отриманих різними методами, дозволило встановити, що на початкових етапах для атомів Ni та атомів міді домінують різні механізми дифузії – об'ємний та зернограничний, відповідно.

На наступному етапі роботи застосовувалась комплексна іонно-термічна обробка. Основним позитивним результатом такої комплексної обробки є гальмування дифузії атомів матеріалів нижнього та верхнього шарів до провідного шару Cu. Так концентрація нікелю в твердому розчині на основі міді зменшується вдвічі (з 32 до 16%) порівняно із звичайним відпалом. Не менш важливими ефектами є відновлення оксидів на внутрішніх межах розділу та суттєве зменшення домішок кисню та вуглецю у шарі міді.

У *третьому* розділі також представлено результати дослідження функціональних властивостей тонкоплівкових композицій після комплексних впливів. В першу чергу, досліджувалась така критично важлива для практичного застосування властивість, як корозійна стійкість. Досліджувався масивний полікристалічний нікель та система Ni/Cu/Cr у вихідному стані і після різних режимів іонно-променевої обробки. Автором встановлено, що після обробки з енергією до 1000 еВ потенціал корозії на початкових етапах випробувань має найвищі значення серед досліджених зразків, однак цей позитивний ефект нівелюється за енергій вище 1000 еВ, коли зменшення товщини захисного шару нікелю внаслідок розпорошення починає відігравати вирішальну роль.

Не менш важливими функціональними властивостями є адгезія та зносостійкість нанорозмірних багатошарових систем. Представлено результати мікротрибологічних випробувань з використанням двох оригінальних методик – мікросклерометрії та pin-on-disk. Найкращі результати за методом мікросклерометрії отримані після комплексного йонно-термічного впливу. Досить унікальним результатом є те, що адгезія зростає практично у 6 разів, тоді як після йонної або термічної обробки не більше, ніж у півтора рази порівняно із вихідним станом. При цьому за всією довжиною траси сканування спостерігається найменша кількість продуктів зносу та відсутність бокових тріщин. Аналогічний результат отримано для системи Cr/Cu/Ni за методикою pin-on-disk. Саме після комплексної обробки не відбувається руйнування плівки, а глибина траси тертя становить усього 27 нм, тобто є майже втричі меншою, ніж для всіх інших досліджуваних зразків. Реєструються також найменші значення сили тертя та об'єму зношеного матеріалу. Здобувач зазначає, що причиною такого ефекту є зміцнення поверхневого шару Cr внаслідок зміни динаміки дислокацій під дією імплантованих атомів Ar. Імплантований Ar стає перешкодою для руху та відпалу дислокацій на стадії термічної обробки, внаслідок чого відбувається зміцнення матеріалу та покращення мікротрибологічних характеристик.

Зроблені в роботі висновки логічно витікають з усього масиву експериментальних результатів, узагальнених на високому науковому рівні.

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи.

Наукові результати дисертації оприлюднені у 10 періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus і віднесених до першого – третього квартилів (Q1–Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports.

Також результати дисертації апробовані на 7 наукових фахових конференціях.

Хотілось би особливо відзначити високий рівень публікацій, що підтверджується значними наукометричними показниками журналів, в яких опубліковані експериментальні результати дисертаційної роботи. Здобувачу належить вагомий внесок до кожної із вказаних 10 публікацій. Таким чином, наукові результати, представлені в дисертаційній роботі, повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1. Дисертація містить великий об'єм рентгенографічних та електронографічних досліджень. Проте відсутність кількісних даних розшифрування дифрактограм та електронограм, зокрема міжплощинних відстаней для різних фаз, дещо ускладнює оцінку отриманих результатів. Доцільно було б навести дані розрахунків у додатку.
2. У вступі зроблено акцент на факторі нанорозмірності, однак вплив товщини досліджуваних шарів на структурно-фазові перетворення в дисертаційній роботі не розкрито в повній мірі.
3. Подрібнення і без того великої кількості пунктів новизни на підпункти дещо знижує їх вагу як узагальнених, хоча і деталізує виявлені в рамках проведеної роботи.
4. Відомо, що при іонному бомбардуванні одночасно відбувається ціла низка конкуруючих процесів, наприклад, розпорошення та рекомбінація. Однак в роботі не пояснено, як енергія іонів, їх щільність, заряд, ступінь іонізації чи кут обробки визначають домінування того чи іншого процесу.
5. Зазначається, що переважно за рахунок імплантації аргону збільшується корозійна стійкість та покращуються фізико-хімічні і механічні властивості досліджуваних систем, але причиною такого ефекту може бути і аморфізація тонкого приповерхневого шару Ni в результаті іонної обробки за рахунок руйнування дальнього порядку в розташуванні атомів, проте даний аспект в роботі не розглядається.
6. В роботі неодноразово вказується, що важливою характеристикою даних покриттів є адгезія до кремнієвої підкладки, яка безпосередньо пов'язана з явищем змочування, однак такі дослідження не проводились. Цікавим було б знати приблизний порядок значень адгезійної міцності даних покриттів, до і після іонно-плазмової та термічної обробки, але це може бути завданням для подальшої роботи. Взагалі питанням фізико-механічних досліджень можливо було присвятити окремий четвертий розділ, де також надати рекомендації, щодо впровадження та практичного застосування отриманих результатів.

В цілому висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість отриманих результатів та не змінюють загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок про дисертаційну роботу.


Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Круглова Івана Олександровича на тему «Вплив комплексної іонної та термічної обробки на структурно-фазові перетворення у функціональних плівкових композиціях із нанорозмірними шарами Ni, Cu, Cr, V» є закінченим науковим дослідженням, виконаним на високому науковому рівні. Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною відповідає вимогам чинного законодавства України, які передбачаються 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 зварювального виробництва, доктор технічних наук, професор



 Ігор СМІРНОВ
« 30 » 103 2023 року

Підпис І.В. Смирнова засвідчую

