

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

ШТАПЕНКО Едуарда Пилиповича

подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07. – фізика твердого тіла

Дисертаційна робота **Штапенко Е.П.** присвячена дослідженню формування початкових стадій зародкоутворення у плівкових металевих матеріалах та наступних стадій кристалізації, оскільки багато матеріалів у плівковому стані володіють важливими для сучасної мікро- та наноелектроніки фізико-хімічними властивостями, обумовленими суттєвим зростанням в них впливу поверхневих факторів порівняно із об'ємними. Поряд з іншими методами кристалізації метод електролітичного осадження (ЕО) має низку економічних переваг: низьку собівартість, легкість автоматизації процесів.

Тому важливі питання, які вирішуються у роботі і які пов'язані із встановленням взаємозв'язку між кінетикою формування структури при електрокристалізації (ЕК), особливо на початкових стадіях процесу, і властивостями отриманих електроосаджених плівок обумовлюють **актуальність** виконаної роботи. Вирішення означених питань крім того представляє значний науковий і практичний інтерес у плані подальшого розвитку нерівноважної теорії кристалізації та створення сучасних плівкових матеріалів з підвищеними фізико-хімічними характеристиками.

Автор у своїй роботі вирішував наступні важливі наукові і практичні задачі: 1) дослідити початкові стадії зародкоутворення при електролітичному осадженні та їх вплив на енергію активації поверхневої дифузії; 2) встановити особливості механізмів формування структури шарів на постійному і імпульсному струмі, а також в умовах лазерного опромінювання; 3) встановити взаємозв'язок між механізмами росту зі властивостями та структурою плівок; 4) встановити фізичні закономірності між структурою та адгезійною міцністю плівок; 5) визначити роботу переходу ад-атомів з подвійного електричного шару на підкладку.

Отримані автором результати мають високу наукову новизну і практичну значимість. Зміст роботи відповідає Пріоритетному напрямку наукових досліджень згідно Постанові Кабінету Міністрів від 07.09.2011р., № 942: фундаментальні проблеми сучасного матеріалознавства.

Дисертаційна робота складається із вступу, літературного огляду, 8 розділів, висновків, списку використаних джерел з 474 найменувань і додатка.

У літературному огляді на великому фактичному матеріалі наведені і критично проаналізовані сучасні погляди на гомогенну та гетерогенну нуклеацію, оскільки найпочаткові стадії кристалізації визначають у подальшому структуру і фізико-хімічні властивості кінцевих зразків.

Особливу увагу автор приділив питанням термодинаміки та кінетики електрохімічної нуклеації (ЕХН), як одного з важливих методів досліджень, використаних у роботі. У розділі наведені дані щодо розбіжностей в отриманих результатах при великих перенапругах між макроскопічною теорією і експериментом. Тому автором детально проаналізовані теорії Гіббса, Уолтона, Фольмера, Френкеля як для гомогенного, так і для гетерогенного механізму утворення зародків.

Особливу увагу автор приділив механізму прямого вбудовування, як найбільш вірогідному для процесу електрохімічної нуклеації. У розділі зроблено огляд сучасних методів розрахунків характеристик кластерів і малих частинок, початкових стадій зародкоутворення, таких як: метод молекулярної динаміки, метод Монте-Карло, пакети програм розрахунків структури і властивостей молекулярних систем з “перших принципів”.

На основі зробленого критичного аналізу обширного літературного огляду підкреслено, що низка важливих питань кінетики і механізмів електрохімічної нуклеації залишаються ще відкритими. У кінці огляду зроблено висновок щодо необхідності саме подальшого теоретичного і експериментального дослідження найпочаткових стадій зародкоутворення і подальшого росту зародків при електрокристалізації плівок для цілеспрямованого формування оптимальної структури і отримання заданих властивостей електроосаджених плівок.

У 2-му розділі **”Условия эксперимента, методы исследования и расчета”** наведені сучасні методи фізичних досліджень: рентгеноструктурний аналіз (РСА), растрова електронна мікроскопія (РЕМ), спектральний аналіз, методи металографії, механічних, електричних випробувань, застосованих у роботі, та розрахунків повної енергії і ентропії кластерів, а також умов проведення експериментів з електроосадження металевих плівок. Механічні властивості плівок досліджувалися вимірюванням мікротвердості та адгезійної міцності. Визначення модулю Юнга проводилися акустичними та тензометричними методами. Оцінка кінетичних і термодинамічних величин при електрокристалізації проводилася з використанням квантово-механічного підходу.

Розрахунки енергії і ентропії кластерів проводилися за допомогою пакету розрахункових програм GAUSSIAN 03, оскільки він дозволяє розраховувати енергію і термодинамічні величини у конденсованому стані речовини. Розрахунки кластерів і малих частинок проводилися за методом теорії функціонала густини. Численні експерименти виконані на високому методичному рівні.

3-й розділ “Зародышеобразование металлических пленок при электрокристаллизации” присвячено теоретичним і практичним дослідженням початкових стадій процесу електрокристалізації, які залежать від складу, концентрації електроліту, режимів електроосадження.

Автор підкреслює, що при невеликих значеннях перенапруги макроскопічна теорія нуклеації досить задовільно описує параметри кінетики зародження: швидкість зародкоутворення та швидкість росту зародків з урахуванням як гомогенного, так і гетерогенного механізмів росту. Виходячи із теоретичного рівняння Зельдовича (с.92) для випадку електрокристалізації, було отримано вираз швидкості зародкоутворення, на основі якого автор оцінив розмір критичного зародка та швидкість зародкоутворення. Розрахунки його базуються на припущенні, що з **кожного критичного зародка зростає одне субзерно, що викликає деякий сумнів**. У табл.3.2 наведена таблиця теоретичних та експериментальних швидкостей зародкоутворення, з яких випливає, що в умовах підвищення перенапруги різниця між цими швидкостями починає зростати майже на 2-3 порядки, а розміри субзерен змінюються більш, ніж у 20 разів. При цьому з підвищенням перенапруги в обох випадках швидкість зародкоутворення підвищується на 4 порядки. Одночасно автор розглядає процес швидкості зародкоутворення з урахуванням величини переохолодження, яке пропорційно залежить від перенапруги. Це важливий результат, оскільки він дозволяє на прикладі отримання ГЦУ і ГЦК кобальту (рис.3.3) також оцінити ступінь цього переохолодження при ЕК. У розділі показано, що при великих перенапругах розбіжність між теоретичними і експериментальними даними стає помітною. Оскільки це пов'язане із кількістю атомів у критичному зародку автор на базі рівняння (3.18.,с.96) прийшов до висновку, що при перенапругах, вище 0,6В, зародок може складатися і з одного атома (?). Тому автор для означеного випадку застосовував мікроскопічну теорію, в якій необхідно знати енергію зв'язку і енергію активації поверхневої дифузії адсорбованих атомів в адсорбованому шарі. У роботі отримано важливі експериментальні результати з підвищення енергії іонів металу за рахунок дії лазерного опромінювання і позитивного впливу катодної перенапруги на величину пересичення, що забезпечує більшу нерівноважність процесу кристалізації з відповідними наслідками для структури і властивостей осаджених зразків.

Зауваження до розділу 3:

- 1) викликає питання, наскільки правильним є ствердження, що з кожного критичного зародка зростає одне субзерно, адже у подальшому на процес росту впливають і інші фактори росту, наприклад рекристалізація (с. 99).
- 2) викликає сумнів висновок щодо можливості критичного зародка в 1 атом, оскільки відомо, що для цього потрібні пересичення дуже великих порядків. До того ж автор чомусь вважає, що в межах інтервалу перенапруги кількість атомів в зародку залишається постійною (с.103).
- 3) у табл.3.2. автореферату відсутні дані відносно нікелю для пересичення у 0,3-0,6 В.
- 4) у роботі атомістична теорія нуклеації і подальший ріст покриттів не зовсім зв'язані: відсутня сама кінетика цього росту.

У 4-му розділі "Энергия связи ад-атомов с подложкой" розглядаються питання встановлення зв'язків між адсорбованими атомами і підкладкою. З-за обмежень використовувати макроскопічну теорію зародкоутворення при великих пересиченнях на фронті кристалізації у наведеній автором низці робіт йдеться про можливість впровадження мікроскопічної теорії електрокристалізації за рахунок: 1) використання положень квантової фізики і хімії, 2) відповідного сучасного програмного забезпечення.

Автором розроблені критерії стійкості зародка, який враховує енергію ад-атома та його взаємодію із змочуваною та незмочуваною підкладками, що у свою чергу визначає кількість атомів у зародку. Показана можливість реалізації механізму прямого вбудовування на змочуваних підкладках і дифузійного механізму на незмочуваних підкладках. Зроблено важливий висновок, з якого випливає, що неоднорідність у площині кристалізації у вигляді сходинку росту суттєво підвищує енергію зв'язку ад-атомів з підкладкою. Показано, що залежність енергії зв'язку нелінійно збільшується із ростом перенапруги для різних монокристалічних підкладок. Автор підкреслює важливу роль стану підкладки, оскільки остання зменшує енергію зв'язку, що може призвести до зміни механізму прямого вбудовування на механізм поверхневої дифузії.

Автор особливо підкреслює необхідність при розгляданні процесу електрокристалізації врахування дефектів решітки, в першу чергу вакансій, оскільки поблизу неї ЕК проходить, як вважає автор, за механізмом прямого вбудовування. Автором детально проаналізовано причини виникнення мікровикривлень як за рахунок точкових і лінійних дефектів шляхом утворення дефектів впакування віднімання, так і з-за невідповідності періодів решіток. Заслуговує на увагу практичний висновок щодо залежності адгезійної міцності плівок від рівня мікровикривлень у перехідному шарі (с.149).

Зауваження до розділу 4:

- 1) природньо, що існує взаємодія ад-атома з навколишнім розплавом при ЕК, однак у роботі це питання не розглядається;
- 2) не оцінено рівень напружень з-за нестикування типів решіток, що дуже важливо для зародкоутворення та подальшої кристалізації;
- 3) наскільки обґрунтовані підрахунки енергії зв'язку внаслідок існування вакансій ;
- 4) в табл.3 величина енергії зв'язку W чомусь не змінюється, хоча атоми нікелю займають різні положення в решітці.

5-й розділ "Поверхностная диффузия при электрокристаллизации металлических пленок" присвячено питанням особливостей поверхневої дифузії, яка проходить по поверхні електроду, який є екіпотенціальною поверхнею при електрокристалізації металевих плівок, тому рухомою

силою такого процесу є не тільки тепловий рух, а й надлишкова енергія ад-атома.

Автор вважає, що найбільш вірогідним при ЕК є стрибковий механізм дифузії, фізика якого досить складна і має різновиди в залежності від структури поверхні та когезійного наближення. Тому встановлення величини коефіцієнта поверхневої дифузії, енергії активації є однією з найважливіших проблем виникнення і росту зародків, у даному випадку при ЕК. У роботі були виконані підрахунки енергії активації на власних та інших металах при різних перенапругах підкладки, які лінійно впливають на величину цієї енергії. Показано, що енергія активації може як збільшувати, так і зменшувати свої значення в залежності від сорту підкладки. Встановлена чітка кореляція між коефіцієнтом дифузії та: 1) енергією ад-атома і 2) величиною перенапруги підкладки. Експериментально показано, що швидкість розростання островців зародків при імпульсному струмі вища, ніж при застосуванні постійного струму.

Зауваження до розділу 5:

- 1) не зовсім зрозумілий фізичний смисл наближення енергії E_d до нуля;
- 2) при розгляданні механізму прямого вбудовування корисно було б навести розрахунки рівня напруг з-за нестикування типів решіток.
- 3) не надано чіткого пояснення причини і механізму різного впливу імпульсного і постійного струму на зростання островців зародків.

У 6-му розділі “Работа перехода ад-атома из ДЭС на поверхность подложки” розглядаються особливості механізму переходу адсорбованого атому із подвійного електричного шару на поверхню підкладки, який залежить від стану підкладки, а саме від кристалографічної орієнтації граней, дефектності підкладки, потенціалу на ній. Ця стадія при утворенні зародків є дуже важливою, оскільки з неї у подальшому формується кінцева структура плівок. У роботі розрахована робота переходу ад-атомів з подвійного електричного шару на поверхні Ni та Cu підкладок. Важливим є отриманий результат щодо зменшення роботи переходу при підвищенні перенапруги катоду. Автор приділив увагу поведінці ад-атомів при застосуванні саме атомарно-шорсткої поверхні, що має місце у реальних умовах ЕК. Цікавий результат отримано при застосуванні лазерно-стимульованого електроосадження, завдяки якому доведено зменшення роботи переходу у зоні дії лазерного променя майже у 2,5 рази. З точки зору процесу кристалізації в умовах ЕК автором прийнята концепція безпосереднього переходу “пар-тверде тіло”, яка передбачає високий ступінь пересичення. З табл.6.1 випливає, що відмінності у значеннях роботи переходу у інших авторів обумовлені тим, що замість енергії зв'язку там обиралася енергія сублімації, а замість реальної поверхні - атомарно гладка поверхня.

Важливий результат у даному розділі міститься у ствердженні, що за найпочаткові стадії кристалізації відповідає максимальне перенапру-

ження на катоді. При розгляданні осадження на різних підкладках в умовах епітаксiального росту оцiнено залежнiсть енергiї зв'язку вiд ступеня деформацiї решiтки з-за невідповiдностi їх перiодiв. У межах термодинамiчного пiдходу показано, що електроосадження найбiльш iнтенсивно проходить в тих мiсцях катодної поверхнi, для яких робота переходу буде меншою.

Деякi питання викликають результати щодо формування аксiальної текстури росту при ЕК, вiд якої залежить низка фiзичних характеристик плiвок. У роботi було показано, що в залежностi вiд товщини плiвки текстура не є постiйною, хоча у роботi [128] стверджується, що аксiальна текстура у процесi росту залишається незмiнною. Автором показано, що у процесi росту плiвки проходить змiна аксiальної текстури у бiк менших кристалографiчних iндексiв.

Зауваження до роздiлу 6:

- 1) в табл.6.3. наведенi досить близькi значення перiодiв решiток за рiзних умов осадження, однак при цьому вiдсутнi похибки їх вимiрювань.
- 2) не зовсiм зрозумiле ствердження автора щодо змiни кристалографiчних iндексiв при зростаннi плiвок: адже вiдомо, що на початкових стадiях росту першими формуються площини з малими кристалографiчними iндексами, якi мають бiльшi значення фактору повторюваностi.
- 3) викликає деякий сумнiв пов'язати збiльшення енергiї ад-атомiв у даному випадку дiєю пандематорних сил(с.203).

7-й роздiл "Кинетика роста, структура и свойства металлических электроосажденных пленок" присвячено дослiдженню особливостей кiнетики росту, структури та властивостей металевих плiвок. У роздiлi детально обговоренi три основних моделi росту: островний, пошаровий та промiжний механiзм росту Странського-Крастанова. На основi експериментальних дослiджень автором реалiзованi означенi моделi росту, показано, що з збiльшенням перенапруг формується бiльш недосконала структура з пiдвищеними: високою густиною дислокацiй, межею мiцностi, питомим електроопором. Показано, що зменшення перенапруг сприяє формуванню бiльш рiвноважної структури. Пiдтверджено, що формування глобулярної структури пояснюється островним механiзмом росту.

Автор зачепив важливе питання щодо видiлення на катодi при ЕК водню, який створює пасивну плiвку на поверхнi катоду i впроваджується в структуру зростаючої плiвки, що i обумовлює зниження механiчних характеристик плiвок. **На жаль з-за вiдсутностi вiдповiдного обладнання автору не вдалося провести кiлькiсні експерименти визначення водню у плiвках** в залежностi вiд величини перенапруги. Формування стовбчастої структури детально пояснено саме пошаровим механiзмом росту. Заслуговують на увагу результати з дослiджень густини дислокацiй, значень мiкротвердостi i питомого

електроопору, які відповідають різним механізмам кінетики зародження і росту плівок (рис.7.23-7.24).

Зауваження до розділу 7:

- 1) на рис.7.10 наведені дифрактограми плівок із стовбчастим типом структури, однак на них не пояснено відсутність лінії (002) для ГЦУ-Со і не наведено значень періодів кристалічних решіток плівок кобальту і нікелю.
- 2) на с.227 йдеться про аксіальну текстуру [111] в плівці нікелю, але на дифрактограмі її це не спостерігається.
- 3) не надано пояснень відносно механізму почергової пошарової появи в структурі плівки ГЦУ або ГЦК кобальту з одного електроліту при застосуванні імпульсного струму.

У 8-му розділі “Диффузионный слой на границе: пленка-подложка” детально розглядається існування і характеристики перехідного дифузійного шару на межі “плівка-підкладка”. Експериментально доказано, що у перехідному шарі при ЕК проходить дифузія осажденного металу в матеріал підкладки з коефіцієнтом дифузії, який залежить від рухомості і енергії ад-атомів. У той же час різницю в їх значеннях автор пояснює різними механізмами дифузії. Цей дифузійний шар відповідає за найважливішу характеристику плівок: адгезію. Для підрахунків коефіцієнтів дифузії були побудовані залежності росту дифузійного шару нікелю та цинку в мідну підкладку в умовах постійного та імпульсного струму, а також в умовах ЛСО, з яких випливає, що імпульсний струм більш ефективно сприяє утворенню і росту дифузійного шару. Автор справедливо стверджує, що у нежорстких умовах електрохімічної кристалізації дифузія проходить виключно за зернограничним механізмом.

Дуже важливим в розділі є експерименти з визначення величини коефіцієнтів дифузії при різних умовах електрохімічної кристалізації. Встановлено, що кристалізація в умовах ЛСО супроводжується підвищеними значеннями коефіцієнту дифузії. У розділі наведено численні дані впливу структури на фізико-хімічні властивості плівок, які у значній мірі залежать від початкових стадій кристалізації, а саме від визначення енергії ад-атома з подвійного шару. Природньо, що введення ад-атома у кристалічну решітку матриці приводить систему у напружений стан, за рахунок чого можна розрахувати енергію, яка необхідна для занурення атома в матрицю.

За допомогою програми GAUSSIAN 03 автор розрахував енергії деформованого і недеформованого кристалу, які дали можливість визначити модуль Юнга дослідного монокристалу. Незбіжності у теоретичних і експериментальних значеннях модуля Юнга обумовлені наявністю у реальному монокристалі деякої кількості дефектів. Для технологів отримано інтересний результат, який визначає, що залежність

адгезійної міцності від різних перенапруг має максимум. Зменшення величини адгезії в умовах підвищених перенапруг після максимуму обумовлюється виділенням водню, який блокує поверхню катоду і утворює пасивну плівку. Показано, що метод ЛСО сприяє підвищенню адгезії за рахунок, як вважає автор, збільшення енергії ад-атомів внаслідок поглинання енергії фотона і збільшення дифузійної межі. Для оптимізації величини адгезії особливо підкреслюється як важливість матеріалу підкладки, так і відсутність на межі “плівка-підкладка“ деяких небажаних фаз.

Зауваження до розділу 8:

- 1) не зовсім зрозуміло формування тільки фази CuZn_2 (γ), а де інші фази даної діаграми стану (рис.8.6), наприклад, ϵ - і β -фази, які теж утворюються за перитектичною реакцією. Звідки відомо, що при застосуванні жорстких режимів та з використанням ЛСО однозначно має місце присутність саме двох механізмів дифузії: зернограничного та об'ємного.
- 2) відомо, що ЗГД-дифузія значно більша, ніж об'ємна дифузія по тілу зерна, але на с.264 автор наводить дані, згідно яких ці механізми практично однакові.
- 3) для розрахунків енергії активації автор користувався моделлю незбіжних сфер, але наскільки це спрощення вплинуло на підрахунки енергії, автором не надано.
- 4) виникає важливе практичне питання: чи можна по величині модуля Юнга оцінювати кількість дефектів у реальному монокристалі.

Слід сказати, що в тексті дисертації іноді зустрічаються помилки і описки: так, на с.101 замість слова “перенапруженнях“ написано “пересиченнях“, на дифрактограмі повного фазового аналізу пошарових бінарних систем (с.234) помилково позначені індекси площин кобальту і нікелю, якимось некоректно виглядають записані розраховані енергії зв'язку з точністю до 4-го знаку після коми на фоні десятків тисяч еВ(наприклад, для ад-атомів нікелю на танталовій підкладці (с.130), в тексті зустрічаються “русизми”.

Однак, підсумовуючи, можна сказати, що автором отримано значний теоретичний і практичний для процесу електрокристалізації матеріал.

Новизна отриманих результатів та висновки у роботі науково обґрунтовані. Робота розвиває існуючі уяви щодо фізичних механізмів утворення найперших зародків, наступної кристалізації і утворення кінцевої плівки. Її науково-практичне значення полягає у можливості цілеспрямовано впливати на формування структури і отримувати бажані властивості плівок. Зроблені зауваження не можуть вплинути на високий науковий рівень роботи, результати якої будуть сприяти подальшому розвитку фізики конденсованого стану і сучасної теорії електрокристалізації.

Достовірність отриманих результатів і висновків ґрунтується на застосуванні численних сучасних методик, розрахунків і експериментальних вимірів, обробці наукових результатів, апробацією на 24 міжнародних і республіканських наукових конференціях, 24 статтях, 6 патентах України.

Робота має завершений характер та структурну логіку. В ній **наведені нові, науково обґрунтовані матеріали.**

Автореферат, наведені висновки, рекомендації, опубліковані статті повністю відображають зміст дисертації. Дисертація акуратно оформлена, добре вчитана. Написана зрозумілою науковою мовою.

Дисертаційна робота має загальний обсяг 354 сторінок, включаючи 270 сторінок текстового матеріалу, 110 рисунків, 61 таблицю. Список використаних джерел з 474 найменувань займає 50 сторінок, додатки – 5 сторінок.

Вважаю, що дисертаційна робота **Штапенко Едуарда Пилиповича за актуальністю, методичному рівню, змісту, новизні отриманих наукових результатів** відповідає вимогам “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженому Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013р. №567 зі змінами, затвердженими Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015р. та №1159 від 30.12.2015р., а її автор заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07. – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент
завідувач кафедри експериментальної фізики та
фізики металів
Дніпропетровського національного університету
імені Олеся Гончара,
д-р фізико-математичних наук, професор

 В.Ф. Башев

Підпис В.Ф.Башева підтверджую

Вчений секретар Дніпропетровського національного університету
імені Олеся Гончара





Т.В.Ходанен