

Відгук

офіційного опонента доктора фізико-математичних наук

Рудя Олександра Дмитровича на дисертаційну роботу

Штапенка Едуарда Пилиповича

«Кінетика формування структури і властивості електроосаджених металевих плівок»,

поданої на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук із спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла

1. Актуальність теми дослідження.

Сучасна техніка потребує створення нових функціональних матеріалів із підвищеними експлуатаційними властивостями, які відповідають критеріям технологічності, екологічності, низької собівартості, важливе місце серед яких належить металевим плівкам та покриттям. Унікальні властивості таких матеріалів в першу чергу пов'язані із високим відношенням в них кількості приповерхневих атомів до об'ємних атомів, що призводить до суттєвого зростання ролі поверхневої анізотропії.

Серед великої кількості різноманітних методів та технологій отримання металевих плівок і покриттів найбільш широке розповсюдження одержали процеси, що пов'язані з конденсацією речовини з пари або з розчинів на підкладинці, з яких особливо ефективним є електролітичне осадження. Перевагою цих методів є можливість в широких межах керувати утворенням і ростом нової фази в адсорбованих шарах, в тому числі і за допомогою використання зовнішніх впливів, таких як електричні і магнітні поля, лазерне випромінювання тощо, що не можливо без теоретичного підходу до дослідження кінетики зародження та росту. Незважаючи на досить великий інтерес дослідників до структури та властивостей електроосаджених металевих плівок та покриттів, фізичні механізми, зокрема кінетика, їх формування є недостатньо вивченими і потребують додаткових ретельних досліджень.

У зв'язку з цим дослідження механізмів утворення та росту металевої плівки в адсорбованих шарах при електрокристалізації металів представляє великий інтерес як з теоретичної, так і з практичної точок зору. Саме тому можна стверджувати, що тема дисертації Штапенка Едуарда Пилиповича, яка присвячена встановленню взаємозв'язку між кінетикою електрокристалізації та структурою і властивостями металевих плівок є **актуальною** науково-технічною проблемою фізики твердого тіла.

Науково-обгрунтований вибір об'єкта та предмета досліджень, використання ряду взаємодоповнюючих методів досліджень дозволив автору одержати достовірні результати, що дають можливість створювати нові наноструктурні матеріали та покриття з прогнозованими практично важливими характеристиками. Тому дисертація Е. П. Штапенка повністю відповідає спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

2. Структура дисертації, основні наукові результати, їх новизна, ступінь обгрунтованості та достовірності.

Дисертація складається із вступу, 8 розділів, висновків, списку використаних джерел і додатку. Загальний обсяг складає 354 сторінки, включаючи 270 сторінку текстового матеріалу, 110 рисунків, 61 таблицю, список використаних джерел містить 474 найменувань і займає 50 сторінок. Додатки містяться на 8 сторінках. Матеріали дисертації опубліковані в 25 друкованих наукових роботах у провідних фахових журналах з переліку ДАК України, що входять до наукометричних баз даних, 6 патентах України та 24 тезах доповідей в збірниках матеріалів міжнародних науково-практичних конференцій.

У *вступі* обгрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі роботи, зазначено зв'язок роботи з науковими програмами та темами, які виконувалися на кафедрі фізики Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту ім. акад. В. Лазаряна МОН України, вказано об'єкт і предмет дослідження, перераховано методи, які застосовано

при виконанні роботи. Вступ також містить інформацію про новизну отриманих результатів, практичне значення роботи, особистий внесок здобувача, апробацію результатів дисертації, публікації, структуру та обсяг дисертації.

У першому розділі надана інформація щодо огляду результатів досліджень, наведених у вітчизняній та зарубіжній літературі, стосовно методів отримання, структури та властивостей об'єктів дослідження, зокрема дано огляд сучасних уявлень про нуклеацію металів. В рамках класичної теорії розглянуто гомогенну та гетерогенну нуклеацію на прикладі початкових стадій електрокристалізації металів. Наведено порівняльні характеристики теоретичних і експериментальних досліджень.

Розглянуто основні положення мікроскопічної теорії нуклеації Уолтона, розробленої для кристалізації з парової фази. Наведено критерії стійкості кристалічного зародка. У підрозділі, присвяченому критиці класичних уявлень, показані труднощі опису нуклеації металів, зокрема, у визначенні розміру критичного зародка і поверхневої енергії для зародків, які містять декілька атомів. Також наводяться методи розрахунку характеристик кластерів і малих частинок, характеристики і можливості обчислювальних методів, що широко застосовуються. На підставі аналізу літературного огляду показана актуальність роботи та сформульовані завдання, які вирішувалися у роботі.

Другий розділ містить опис методик отримання металевих плівок, дослідження їх структури та фізичних властивостей, а також методи розрахунку повної енергії та ентропії кластерів, що були використані у роботі. Наведено склади водних розчинів електролітів міднення, залізнення, кобальтування, нікелювання і цинкування.

Електроосадження металевих плівок при зовнішній стимуляції проводили на лазерно-електролітичних установках, побудованих на базі газорозрядного CO₂-лазера потужністю 25 Вт при генерації у неперервному режимі на довжині хвилі (λ) 10,6 мкм, і твердотілого рубінового лазера

($\lambda=694$ нм), який випромінював в імпульсно - періодичному режимі з енергією випромінювання в імпульсі 0,24-3,00 Дж. Вольт-амперні залежності отримували за допомогою потенціостата П-5827 М. Значення електродного потенціалу вимірювали відносно насиченого хлорсрібного електроду. Реєстрація часових залежностей струму і електродного потенціалу проводилася за допомогою двопробних осцилографів.

Для дослідження фазового складу і субструктури металевих плівок використовували дифрактометр ДРОН-2.0 та електронограф ЕМР-100. Спектральний мікроаналіз елементного складу поверхні і межі «плівка-підкладка» проводився за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕММА 102-02. Мікроструктуру металевих плівок досліджували методом просвічуючої електронної мікроскопії з використанням електронного мікроскопа (TESLA BS 500) та оптичної металографії (МІМ-8 і НЕОРНОТ-21).

У роботі використовувався стандартний метод вимірювання мікротвердості за допомогою приладу ПМТ-3. Експериментальне визначення модуля Юнга проводили акустичним і тензометричними методами.

Для проведення розрахунків енергії зв'язку і термодинамічних величин кластерів використовували теорію функціоналу густини (ТФГ) із застосуванням пакета квантово-механічних програм GAUSSIAN 03. Розрахунки проводились в базисах 6-31g(d) и lanl2dz при температурі 293К.

У третьому розділі здобувачем вивчено кінетику початкових стадій утворення металевих плівок, зокрема, швидкості зародкоутворення. Показано, що формування структури електролітичних плівок на поверхні підкладки починається з утворення на ній зародків нової фази, що осаджується. Цей процес описується в рамках класичної теорії зародкоутворення і задовільно узгоджується з експериментальними спостереженнями при низьких перенапругах на катоді.

В рамках класичної теорії розраховані швидкості зародкоутворення при електрокристалізації нікелю і кобальту. Порівняльний аналіз теоретичних та

експериментальних даних показав, що отримані значення швидкості зародкоутворення в рамках класичної теорії при малій перенапрузі 0,1 В задовільно корелюють з результатами експерименту. При великих перенапругах розбіжність між теоретичними і експериментальними значеннями стає помітною. Розрахунок числа атомів у критичному зародку при електрокристалізації з великими перенапругами показав, що зародки складаються з декількох атомів. Згідно класичним уявленням, критичний зародок повинен містити десятки атомів. У цьому полягає один з принципових недоліків класичної теорії, що свідчить про те, що при великих пересиченнях класична теорія нуклеації не може бути застосована, а для опису швидкості зародкоутворення необхідно використовувати інші теорії, наприклад, мікроскопічну.

У четвертому розділі розрахована енергія зв'язку (ΔE) ад-атомів з підкладкою, на значенні якої ґрунтується механізм утворення центрів зародження в адсорбованих шарах. Для розрахунку повної енергії кристала (W_{total}) та енергії його складових частин (W_0) була обрана теорія функціоналу густини. Відмінною особливістю зародкоутворення в адсорбованих шарах у зовнішньому електричному полі є те, що вона проходить під постійним зовнішнім впливом. В роботі розглянуто утворення центрів зародження нікелю на незмочуваній танталовій підкладці на площині (100). Встановлено, що при перенапрузі підкладки 0,5 В тільки 5 ад-атомів нікелю створюють стабільний кластер.

На прикладі оксиду міді (Cu_2O) розглянуто вплив пасивної плівки на енергію зв'язку ад-атомів нікелю з підкладкою. Отримані результати свідчать про те, що пасивна плівка зменшує енергію зв'язку і може змінювати механізм електрокристалізації.

Порівняльний аналіз значень енергії зв'язку, які отримані для мідної підкладки з дефектами і без дефектів, показав, що вакансія в першій координаційній сфері зменшує енергію зв'язку. В розділі наведені результати розрахунків енергії зв'язку ад-атомів з ГЦК ґраткою, яка має моноатомну

сходинку росту, що складається з 1, 2 або 3 атомів. Показано, що енергія зв'язку ад-атома з підкладкою зростає при збільшенні числа атомів у сходянці росту.

При наявності невідповідності періодів ґраток зростаюча плівка пружно деформується, про що можна судити по величині мікрспотворень ($\Delta a/a$), що визначаються методами рентгеноструктурного аналізу. При невідповідності періодів ґраток $>10\%$ пружні деформації плівки збільшуються настільки, що когерентне зростання кристалів стає неможливим.

Таким чином, розраховані значення енергії зв'язку ад-атомів з атомами підкладки дозволили встановити два механізми утворення нової фази в адсорбованих шарах металевих плівок на початкових стадіях. Механізм прямого вбудовування, який спостерігається на змочуваних підкладках при великих перенапругах. Дифузійний механізм відбувається на змочуваних підкладках при малих перенапругах і на незмочуваних підкладках у всьому діапазоні перенапруг.

П'ятий розділ присвячений вивченню поверхневої дифузії, яку можна розглядати як перескок ад-атома з одного вузла кристалічної ґратки у сусідній, що вимагає подолання потенційного бар'єру. Дані випадки реалізуються при електрокристалізації як на початкових стадіях кристалізації, так і при рості плівок. З аналізу значень енергії активації для Ni, Cu та Fe при дифузії на власних підкладках встановлено, що значення енергії активації поверхневої дифузії залежить від потенціалу поверхні. Із збільшенням потенціалу величина енергії активації також зростає - при збільшенні перенапруги від 0,3В до 0,5 В енергія активації зростає для нікелю від 0,63 еВ до 0,92 еВ для перескоку АВ і від 2,39 еВ до 2,63 еВ для перескоку АС;

Отримані значення енергії активації поверхневої дифузії (E_s) дозволяють, розрахувати коефіцієнти поверхневої дифузії. Встановлено, що рухливість ад-атомів (значення D_s) на незарядженій підкладці на $2\div 3$ порядки більша порівняно з підкладкою, що має потенціал.

В розділі отримано вираз для швидкості зародкоутворення J_{theor} в адсорбованих шарах і розраховано їх значення в рамках мікроскопічної теорії, а також, для порівняння, в рамках класичної теорії зародкоутворення, і експериментально визначені величини, отримані з розміру зерен. Вивилось, що значення швидкості зародкоутворення, розраховані в рамках мікроскопічної теорії для зародка, що містить тільки один атом, ближчі до експериментальних результатів, що доводить справедливість механізму прямого вбудовування, який відбувається при великих перенапругах.

У шостому розділі розглядається робота утворення зародка при електроосадженні. При електролітичному осадженні кристалізація відбувається шляхом приєднання одиночних атомів до кристалітів. У розділі розглянуто перехід ад-атома з ПЕШ на поверхню монокристала, коли ад-атом осідає в оточенні 3 атомів підкладки і наведені результати розрахунку роботи переходу в залежності від числа атомів оточення (N).

У рамках термодинамічного підходу до процесу кристалізації досліджено механізм локального осадження. Показано, що робота переходу ад-атомів нікелю з ПЕШ на поверхню катода при ЛСО в центрі ОТВ в середньому зменшується в 2,5 рази, що пояснює локальне (у зоні дії лазерного променя) електроосадження металів.

Проведені дослідження аксіальної текстури електроосадження плівок нікелю і міді показали, що їх текстура непостійна, а змінюється в залежності від товщини плівки за інших рівних умов отримання: відбувається зміна напрямку текстури, причому спостерігається наступна закономірність: чим менша товщина металевої плівки, тим текстура має більш великі кристалографічні індекси [hkl]; із збільшенням товщини - кристалографічні індекси напрямків мають менші значення.

Результати досліджень зміни аксіальної текстури мають велике значення для створення шаруватих структур та дозволяють одержувати покриття із заданими властивостями.

У сьомому розділі розглянута кінетика росту, структура та властивості

металевих електроосаджених плівок. Показано, що всі електроосаджені плівки одного металу за своєю структурою можна поділити на три види: плівки з глобулярною (блочною) структурою, зі стовбчастим типом кристалічної структури та багат шарові структури.

Глобулярні структури в електроосаджених плівках формуються, як правило, на постійному струмі при невеликих перенапругах близько десятків мілівольт. Такі умови сприяють рівноважним умовам кристалізації. Формування глобулярної кристалічної структури можна пояснити острівковим механізмом росту за моделлю Фольмера-Вебера.

Утворення стовбчастої кристалічної структури здобувач пояснює пошаровим механізмом росту за моделлю Франка-Ван дер Мерве. В результаті були отримані плівки зі стовбчастим типом кристалічної структури, яка представляє собою стовбчасті зерна з текстурою [111] для ГЦК металів.

Плівки з шаруватим типом кристалічної структури отримують методами електроосадження для чистих металів Ni, Zn, Fe, Co та деяких металів при перенапругах на катоді більше 300мВ. Утворення шаруватих структур, в першу чергу, пов'язане з співосадженням водню та утворенням гідроксидів металів $Me(OH)$. В таких електроосаджених плівках формується аксіальна текстура з великими кристалографічними індексами, наприклад, [210] чи [311], що підтверджено експериментальними дослідженнями.

Описані вище механізми росту сприяють формуванню електроосаджених плівок з різноманітними розмірами блоків мозаїки, що підтверджено електронномікроскопічними даними. Вивчення механічних і електричних властивостей електроосаджених металевих плівок також дозволило пояснити закономірності між перенапругою підкладки і механізмами електрокристалізації.

Восьмий розділ присвячений дослідженню дифузійного шару на межі «плівка-підкладка». На основі аналізу експериментальних енергодисперсійних спектрів показано, що при електроосадженні має місце

дифузійна взаємодія між елементами покриття і поверхнею основного металу, в результаті якого нікель або цинк дифундують в метал підкладки, утворюючи перехідний дифузійний шар. При цьому, в залежності від умов кристалізації, дифузія нікелю становить $2\div 4$ мкм при зміні катодного потенціалу від 0,1 до 0,3 В. Атоми цинку проникають на глибину $1,5\div 2,5$ мкм при зміні потенціалу від 0,2 до 0,4 В. Застосування ЛСО призводить до розширення дифузійного шару до 4 мкм на межі «плівка-підкладка», що пояснюється збільшенням енергії ад-атомів нікелю і цинку за рахунок поглинання ними монохроматичного лазерного випромінювання.

Для з'ясування механізму проникнення ад-атомів на підкладку було досліджено елементний склад мідної підкладки по глибині в різних точках: по межах зерен і по об'єму зерен. Встановлено, що проникнення ад-атомів вглиб мідної підкладки при електрокристалізації відбувається двома шляхами. По межах зерен (зерногранична дифузія), яка поширюється до $4\div 5$ мкм залежно від умов осадження та по об'єму зерен (об'ємна дифузія) на $2,5\div 3,5$ мкм з утворенням твердих розчинів.

Достовірність наукових результатів і висновків, сформульованих у дисертації, їх надійність і обґрунтованість забезпечена коректною постановкою експериментів, узгодженістю теоретичних уявлень з одержаними за допомогою сучасних методів досліджень експериментальними даними.

В роботі використані наступні методи досліджень:

- рентгенографія та електроннографія;
- електронна просвічуюча та растрова мікроскопії із спектральним мікроаналізом елементного складу поверхні і межі «плівка-підкладка»;
- оптична металогія;
- вимірювання мікротвердості та адгезійної міцності;
- експериментальне визначення модуля Юнга акустичним і тензометричними методами;

- для розрахунку кінетичних і термодинамічних величин використано квантово-механічні розрахунки: енергію зв'язку ад-атома з підкладкою обчислювали за допомогою теорії функціоналу густини, розрахунок повної енергії і ентропії кластерів було проведено за допомогою пакета обчислювальних програм GAUSSIAN 03.

Новизна отриманих результатів та висновки у роботі науково обґрунтовані.

Здобувачем у роботі отримані нові результати, які розвивають існуючі фізичні уявлення про кінетику зародкоутворення, процеси формування дифузійної області на межі «плівка-підкладка» та закономірності формування структури в електроосаджених металевих плівках.

Наукова та практична цінність отриманих результатів полягає в тому, що на основі проведених досліджень енергії зв'язку, енергії активації та коефіцієнтів поверхневої дифузії, дослідження специфічної поведінки аксіальної текстури, вивчення дифузії на межі «плівка-підкладка» можливе отримання функціональних покриттів із заданими властивостями.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел, виконанні основного обсягу експериментальних досліджень, обробці та аналізі експериментальних даних і написанні статей та дисертації.

Сформульовані в дисертаційній роботі наукові **положення, висновки та узагальнення ґрунтуються** на суттєвому обсязі експериментального матеріалу. Зроблені автором висновки цілком обґрунтовані та відповідають поставленій меті роботи та її змісту. Зміст автореферату відповідає основним положенням, наведеним у дисертаційній роботі. Результати дисертаційної роботи відповідають змісту статей, що надруковані у фахових журналах.

3. Зауваження та побажання.

Разом із загальною позитивною оцінкою роботи, дисертація не позбавлена деяких недоліків:

1. При розгляді кінетики електрокристалізації, наприклад швидкості зародкоутворення, чи враховувалася частота приєднання і відриву ад-атомів від підкладки?
2. В Розділі 3 йдеться про кристалізацію при великих пересиченнях. Про які конкретно значення пересичень говориться?
3. На рис. 4.2. наведені залежності енергії зв'язку ад-атомів Ni, Fe, Zn і Cu з мідною підкладкою при її різних перенапруженнях, з яких видно, що енергія ад-атомів нікелю з мідною підкладкою більше, ніж енергія ад-атомів міді з мідної підкладкою? Як це можна пояснити?
4. У тексті дисертації йдеться про формування в електроосаджених плівках текстури. Чому автор називає цю текстуру аксиальною? Які експерименти підтверджують це?
5. На рисунках 6.9 та 6.10, де наведено текстурограми, не вказано, в якому рефлексі вони знімались? Також бажано було б навести повні полюсні фігури.
6. Чому в електроосаджених плівках, як правило, відбувається зменшення періоду кристалічної ґратки?
7. При дослідженні дифузійної області на границі розділу «плівка-підкладка» була виявлена фаза CuZn_2 , яка відсутня на діаграмі системи Cu-Zn. Чому не виявлені інші фази, властиві даній діаграмі?
8. Є незначні технічні зауваження до тексту дисертації. Так, в підпису до Табл. 3.2 (стор. 99) не вказані найменування наведених в стовбцях величин, хоча ця інформація присутня у відповідному тексті дисертації; на стор. 118 дисертації вказано, що «ад-атомы осаждаются в плоскости (200)», хоча з точки зору кристалографії більш коректно вживати позначення цього сімейства площин як (100).

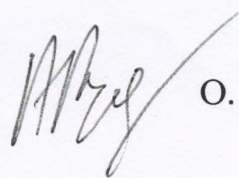
Однак перелічені зауваження не є принциповими, не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи в цілому і можуть бути враховані при подальших дослідженнях.

4. Висновки щодо відповідності дисертаційної роботи встановленим вимогам.

В цілому, незважаючи на зауваження, дисертаційна робота Штапенка Едуарда Пилиповича «**Кінетика формування структури і властивості електроосаджених металевих плівок**» є закінченою кваліфікаційною працею, що 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. Робота включає раніше не захищені наукові положення і отримані автором нові науково-обґрунтовані результати в області фізики твердого тіла. Дисертація містить в собі етапи теоретичних досліджень та лабораторних експериментів.

З урахуванням вищенаведеного вважаю, що Штапенко Едуард Пилипович заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук із спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

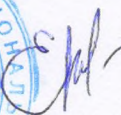
Завідувач лабораторії будови рідких
та аморфних металів Інституту металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор



О. Д. Рудь

Підпис О.Д. Рудя засвідчую:

учений секретар ІМФ ім. Г.В. Курдюмова
НАН України кандидат фізико-математичних наук



Є. В. Кочелаб