

**ВІДЗИВ**

офіційного опонента про дисертацію БОНДАРА Олександра В'ячеславовича  
«Структура та фізико-механічні властивості  
багатокомпонентних та багат шарових наноструктурних покриттів»,  
яку подано на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук  
із спеціальности 01.04.07 – фізика твердого тіла

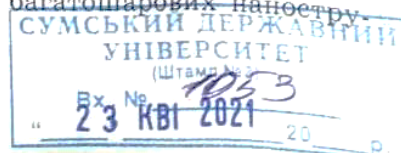
Відповідна дисертаційна розвідка стосувалася особливостей формування структурно-фазового стану багатокомпонентних і багат шарових наноструктурних покриттів на основі нітридів тяжкотопких і перехідних металів, а також кореляції з ним їхніх фізико-механічних і трибологічних властивостей.

Об'єкти дослідження в цій розвідці, — матеріяли у вигляді багатокомпонентних або/та багат шарових покриттів, — є перспективними для застосувань у якості захисних при виготовленні різального інструменту, лопаток турбін, стінок реакторів, біомедичних імплантів завдяки рівню їхніх структурно-морфологічних характеристик. Відомо, що на час постановки завдань для цієї дисертаційної розвідки вже було накопичено чимало за обсягом сукупність даних щодо можливих механізмів структуроутворення багатокомпонентних або/та багат шарових конденсатів за фізичними методами осадження з газової фази. Однак питання визначення загальних закономірностей формування структурно-фазового стану багат шарових і багатокомпонентних захисних покриттів на основі нітридів або карбідів перехідних і тяжкотопких металів, розуміння певних аспектів впливу умов осадження та постконденсаційного оброблення на фізико-механічні та трибологічні властивості таких покриттів все ще залишалися несистематично висвітленими у науковій літературі. Водночас, при розробці нових функціональних матеріялів чимало уваги приділяють процесам модифікування їхніх фазового, структурного та дефектного станів за допомогою різних видів оброблення вже осаджених покриттів, таких як термічний відпал або йонна імплантациа. Застосування цих чинників також уможлиблює визначити стійкість осаджених покриттів щодо впливу високих температур та опромінення великими дозами заряджених йонів.

Суть застосованої тут методології полягає у створенні вищезазначених об'єктів дослідження з використанням запатентованих за участю здобувача методик осадження багатокомпонентних або багат шарових покриттів вакуумно-дуговим випаровуванням або магнетронним розпорощенням, під час чого ріст мікро- та наномасштабних структур відбувається за безпосереднього регулювання контрольованих параметрів осадження. Варіюванням потенціалу зміщення, тиску робочого газу, температури підкладинки та часу осадження можна формувати широкий ряд різних структур для дослідження.

Тому, враховуючи зазначене, тему даної дисертації можна визнати *актуальною* з точки зору фізики твердого тіла і, зокрема, її прикладних аспектів; додаткові показники її актуальности (та й важливости) відзначилися тим, що розвідки здобувача виконувалися в рамках декількох довготривалих стажувань у науково-дослідницьких установах Польщі, Франції та Японії, спільних українсько-білоруських проектів науково-технічного співробітництва та декількох держбюджетних тем СумДУ МОН України, а дисертаційні висновки знайшли своє застосування у прикладному дослідженні в рамках держбюджетної теми під керівництвом самого здобувача.

Мета дисертаційної розвідки пана О. В. Бондара та використані ідеї для її досягнення відповідають нинішнім напрямам фізики твердого тіла та нанотехнологій. Дисертація, що рецензується, має прийнятний ступінь єдности змісту, конкретности та повноти; вона містить елементи *новизни*, що відбилися у наявности серед одержаних даних нової наукової інформації стосовно фізико-механічних властивостей нових багатокомпонентних і багат шарових наностру-



ктурних покриттів на основі нітридів тяжкотопких і перехідних металів.

Із наведених тут положень маю зазначити наступні *найважливіші* (із високим ступенем новизни).

1. На основі об'ємистого експериментального матеріалу стосовно характеристик структуроутворення багатокомпонентних і багат шарових конденсатів виявлено зв'язок між структурою нанокристалічних покриттів на основі нітриду Ніобію, легованих Алюмінієм і Силіцієм, та їхніми хемічним і фазовим складами. Продемонстровано, що підвищення концентрації Силіцію або Алюмінію приводить до формування покриттів NbSiN, що складаються із нанокристалічних кластерів NbN<sub>x</sub>, або нанокомпозитних структур типу ГЦК-NbN+a-AlN, NbN+(Nb,Al)N+a-AlN відповідно. Також з'ясовано особливості формування мікроструктур багатокомпонентних покриттів на основі нітридів тяжкотопких і перехідних металів, визначено зв'язок їх з механічними та трибологічними характеристиками (залежно від параметрів осадження покриттів). Проілюстровано, що з підвищенням тиску довколишнього реактивного газоподібного азоту в покриттях (TiZrAlYNb)N відбувається перетворення аморфного стану у нанокластерний або нанокристалічний.
2. Аналіза результатів дослідження структурно-фазових станів і фізико-механічних властивостей нанокристалічних багатокомпонентних покриттів на нітридній основі до та після йонної імплантації уможливила встановити кількісно граничні дози йонів Ауруму та Нітрогену, за яких у зоні імплантації стається перетворення нанокристалічного стану в аморфний.
3. Виявлено експериментальну залежність твердості багат шарових покриттів [TiN/MoN]<sub>n</sub>/П, [TiN/ZrN]<sub>n</sub>/П і [MoN/CrN]<sub>n</sub>/П від товщини бішарів, причому за товщини бішарів у 40–50 нм твердість сягає максимуму у 42 ГПа. А на величину твердості багат шарових покриттів [TiN/SiC]<sub>n</sub>/П істотно впливає температура підкладки при осадженні, причому максимальні твердість за Кнупом (у 56 ГПа) і модуль пружності (у 330 ГПа) досягаються для покриттів, осаджених за температури підкладки у 625 К, що було пов'язано з утворенням кристалічних шарів SiC із переважною текстурою росту типу (001).
4. З використанням результатів моделювання на основі першопринципної методи молекулярної динаміки, які узгоджувалися з даними експериментів, виявлено домінуючий вплив інтерфейсів на механічні властивості покриттів:
  - підвищення твердості покриттів NbSiN (порівняно з NbN) пов'язане з наявністю міжфазних меж, які мають аморфоподібну структуру, а тверді розчини ГЦК-Nb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N розпадаються при концентраціях Ніобію, менших за 67 ат.%, утворюючи нанокомпозитну структуру;
  - підвищення твердості багат шарових покриттів [TiN/ZrN]<sub>n</sub>/П стається завдяки формуванню переважної орієнтації (111) кристалітів;
  - товщина та відповідна кількість моношарів у інтерфейсі SiC є визначальними чинниками для досягання максимальної твердості покриттів [TiN/SiC]<sub>n</sub>/П.

Структура дисертації відображає послідовність розв'язання завдань розвідки; дисертація складається із Вступу, п'ятих розділів, Висновків, Приміток, одного додатку та Списку використаних джерел.

У *Вступі* об'явлено актуальність дисертаційної теми, зазначено мету та завдання розвідки, об'єкт, предмет і методи дослідження, сформульовано наукову новизну та практичне значення наведених даних, указано особистий внесок здобувача, відомості про апробацію результатів і структуру дисертації.

У оглядовому *першому розділі* зазначено найважливіші аспекти створення захисних покриттів на основі бінарних нітридів тяжкотопких і перехідних металів, основні чинники, що впливають на формування структури та властивості таких покриттів. З'ясовано, що відомі захисні покриття на основі бінарних нітридів тяжкотопких і перехідних металів не задовольняють сучасним вимогам

через низькі рівні фізико-механічних властивостей, стійкості до окиснення під впливом високих температур, до радіаційного опромінення тощо. Розглянуто питання розробки складніших захисних покриттів на основі багатокомпонентних або багат шарових композицій, осаджених вакуумно-дуговим випаровуванням або магнетронним розпорошенням, і продемонстровано, як відповідний підхід уможливує одержати захисні покриття з істотно кращими характеристиками у порівнянні з наявними бінарними нітридними покриттями. Визначено можливі основні чинники підвищення твердості та модуля пружності захисних багатокомпонентних і багат шарових нітридних покриттів, їхньої стійкості щодо руйнування при терті, високих температурах, опроміненні високими дозами заряджених йонів. Висновками до 1-го розділу по суті задано напрями реалізації дисертаційної програми.

*До першого розділу дисертації принципів зауважень немає.* Втім, зазначу певні недогляди здебільш науково-редагувального характеру; тут залишилося чимало друкарських помилок, а в деяких місцях цього розділу (та Вступу й наступних розділів) застосовано не найкращу українськомовну фізичну термінологію та жаргонові словосполучення, наприклад, чомусь «міжвузлові сплави або з'єднання» (а не «стопи або сполуки (чи то фази) втілення»), «окислення поверхні» (замість «окиснення поверхні»), «іон» (хоча краще «йон»), «кристалічна ґратка» (а не «кристалічна ґратниця») за фізичним лексиконом, що дотримується питомого українського назовництва та так званого «харківського», практично останнього правдивого, українського правопису).

У важливому (як на мене) *другому розділі* описано фізико-технологічні рішення та методи досліджень, використані під час виконання дисертаційної розвідки. Перш за все, тут описано певні технічні аспекти виготовлення катодів і зразків для досліджень, обґрунтовано вибір складових елементів і параметри осадження покриттів. По-друге, описано засоби комплексних досліджень їхнього структурно-фазового стану й елементного складу, фізико-механічних і трибологічних властивостей осаджених конденсатів, деталізовано методи їх оброблення термічним відпалом і йонною імплантацією різних доз йонів Аурому та Нітрогену. Також зазначено відомий з літератури програмний інструментарій першопринципного моделювання на основі методи молекулярної динаміки структури та властивостей покриттів.

*До другого розділу принципів зауважень немає.* Але маю наголосити, що було б корисніше приділити систематичну увагу питанням про те, чому саме застосовані режими осадження покриттів були обрані та який саме вплив регульованих параметрів осадження на структурно-фазовий стан і фізико-механічні властивості покриттів очікувалося при цьому одержати.

Самий великий за обсягом (майже у 47% основного тексту дисертації) *третьою розділ* стосується досліджень особливостей формування елементного та фазового складів, морфології поверхонь і поперечних перетинів, кристалічної структури багатокомпонентних і багат шарових нітридних покриттів, а також дослідження впливу на них термічного відпалу та йонної імплантації. Дисертант описав кореляцію структурно-фазового стану багатокомпонентних і багат шарових наноструктурних покриттів з параметрами осадження та постконденсаційним обробленням їхньої поверхні за допомогою термічного відпалу як у вакуумі, так і у кисневмісному середовищі, а також із йонною імплантацією важких негативних йонів Аурому та легких позитивних йонів Нітрогену.

*До третього розділу є чотири зауваження-коментарі.* По-перше, у таблиці 3.3 наведено дані стосовно покриттів NbAlN (досліджених далі за методами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії чи то рентгенофлюоресцентної спектроскопії з використанням даних, розрахованих на основі підходу, розробленого д.ф.-м.н., с.н.с. В. І. Іващенко із співавторами), з яких видно, що концентрація Оксигену в них сягає аж 8,9–9,8 ат.%. Але на рентгенограмах (на

рисунках 3.18 і 3.20) від відповідних зразків не проглядаються ознаки фаз, які відповідали б оксидам із міжатомовими зв'язками Nb–O та Al–O. І тут не пояснено, чим це може бути зумовлено? По-друге, дисертантом не пояснено зрозумілим чином, чому ж при відпалі покриттів NbN до 1073 K в контакт з атмосферою відбувається сильна деградація їхньої структури (див. рис. 3.28)? По-третє, здається, що поверхню покриттів, осаджених вакуумно-дуговою метою, адекватно характеризувати шерсткістю все ж таки складно. По-четверте, наявність багатьох компонентів у стопі ще не є ознакою його високої конфігураційної ентропії змішання (на яку тут у п. 3.2.4 суперечливо «спирається» дисертант), особливо для стопів із сильними міжатомовими взаємодіями і, відповідно, просторовими кореляціями у далеко нехаотичному заміщенні різного сорту атомами вузлів, що, через атомове впорядкування, також може стабілізувати фазовий склад і структурний стан покриття.

У змістовному четвертому розділі було з'ясовано кореляцію фізико-механічних і трибологічних властивостей багатокомпонентних і багат шарових наноструктурних покриттів з параметрами осадження, елементним складом та структурно-фазовим станом їх, а також прослідковано вплив на зазначені властивості термічного відпалу та йонної імплантації.

Стосовно четвертого розділу можна зауважити наступне. По-перше, у таблиці 4.5 представлено значення як мікротвердості, так і нанотвердості багат шарових покриттів [TiN/ZrN]<sub>n</sub> на підкладинці; при цьому мікротвердість може сягати 42 ГПа, а нанотвердість — залишатися на рівні у 30 ГПа. Та у тексті дисертації не роз'яснено причини такої різниці значень. По-друге, твердість за Кнуппом покриттів NbSiN є достатньо високою, сягаючи значень до 56 ГПа. Але причини таких високих значень не обговорюються. По-третє, не ясно, що ж викликає пониження концентрації Hf до 1,7 ат.% на поверхні покриттів після випробування на знос, в той час як концентрації інших елементів, наприклад Zr, Nb та Ti, залишаються значно вищими (до 5 ат.%).

У також змістовному та певним чином концептуальному п'ятому розділі підбито підсумки експериментальних досліджень багатокомпонентних і багат шарових покриттів, а також описано використані результати моделювання структури та властивостей покриттів на основі першопринципної методи молекулярної динаміки, що уможливило глибше зрозуміти фізичні процеси, які відбуваються у досліджуваних покриттях і додатково обґрунтувати вплив певних чинників на міцність покриттів. Узагальнення завершується тим, що здобувач пропонує у якості перспективи подальшого розвитку наукового напрямку з дослідження фізичних властивостей нових багатокомпонентних і багат шарових наноструктурних покриттів на основі нітридів тяжкотопких і перехідних металів створювати нові композиційні матеріали, які будуть поєднувати у собі найліпші фізико-механічні властивості обох досліджених типів покриттів.

До п'ятого розділу є два зауваження. 1) На жаль, при моделюванні покриттів дисертант зосередився на одношарових покриттях на основі нітриду Ніобію, легovanого Силіцієм або Алюмінієм, і лише на вельми специфічних типах багат шаровості. При цьому обґрунтування адекватності розглядуваним наномасштабним системам (ба навіть нанорозмірним гетероструктурам) застосованих тут періодичних крайових умов не було наведено. 2) Другий висновок до розділу 5 сформульовано в певному сенсі як (проміжний) короткий опис (з оцінкою) виконаних обчислювальних процедур, та не зазначено фізичну сутність їх результатів.

Але зазначу, що майже всі вищенаведені зауваження до даної дисертації мають дискусійний характер і не ставлять під сумнів її вміст як такий. Тут зазначено оригінальні дані трудомістких наукових досліджень. Вірогідність наведених наукових даних забезпечується: задіяним комплексом експериментальних метод для формування конденсатів і дослідження їхніх структури, фазового й елементного складів; аналізою експериментальних даних для споріднених сис-

тем; комплексністю та відтворюваністю результатів; кореляцією даних експерименту та розрахунків на основі методи молекулярної динаміки. (Власне кажучи, використані результати таких модельних розрахунків доповнюють дані експериментальних досліджень, забезпечуючи фізичну обґрунтованість сформульованих висновків.)

Зазначені дані мають практичну цінність, яка полягає у можливому застосуванні їх для створення покриттів із поліпшеними фізико-механічними та трибологічними властивостями, що знаходять своє застосування при виробництві різноманітних різальних інструментів, лопаток турбін, корпусів механізмів, медичних імплантів тощо. Висновки дисертації розширюють уявлення про механізми та закономірності формування багатокомпонентних і багатoshарових наноструктурних покриттів на основі нітридів тяжкотопких і перехідних металів, сприяють визначенню кореляції енергетичних і термодинамічних параметрів осадження зі структурними характеристиками та (стехіометричним) складом покриттів, а також з фізико-механічними властивостями.

Все це може бути використано, зокрема в підрозділах фізичного наноматеріалознавства, в таких закладах МОН України як НТУ «ХПІ», ХНУ ім. В. Н. Каразіна, НТУ України «КПІ імені Ігоря Сікорського», СумДУ, а також в ряді установ НАН України: ННЦ «ХФТІ», ІПМ ім. І. М. Францевича, ІФ, ІМФ ім. Г. В. Курдюмова, ІФНП ім. В. Є. Лашкарьова.

Дисертацію в основному написано науковою українською мовою та структуровано відповідно до вимог ДАК МОН України щодо оформлення дисертацій.

За результатами дисертації опубліковано, принаймні, 27 статей в українських і міжнародних фахових наукових журналах з пристойними імпаکت-факторами, 2 розділи в англomовних монографіях, отримано два патенти України на корисну модель; результати апробовано на багатьох міжнародних і вітчизняних конференціях.

Вміст і основні положення даної дисертації в цілому вірно віддзеркалено в її авторефераті. (Хоча маю зазначити, що тут також трапляється не найкраща українськомовна фізична термінологія та жаргонові словосполучення, наприклад, чомусь просвічуюча (а не просвітлювальна) електронна мікроскопія, роздільна (а не роздільча) здатність, покращені (а не поліпшені) характеристики, окислення (а не окиснення) фаз і таке інше.)

На мій погляд, дана дисертація являє собою завершену в цілому (у межах поставлених задач) кваліфікаційну наукову працю. Її зміст відповідає спеціальності «01.04.07 – фізика твердого тіла» та профілю спецради Д 55.051.02. За актуальністю обраної теми, новизною та науковою і практичною значущістю наведених даних, ступенем обґрунтованості та вірогідністю сформульованих наукових положень, повнотою викладення їх у працях, опублікованих у наукових фахових виданнях, дисертація «Структура та фізико-механічні властивості багатокомпонентних та багатoshарових наноструктурних покриттів» відповідає вимогам, установленим ДАК МОН України щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора наук, а саме, пп. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016). За цими ознаками дисертації я рекомендую спецраді присудити пану Олександру В'ячеславовичу Бондару (з індексом Гірша  $h = 20$  та індексом цитування  $CI = 1076$  його публікацій) науковий ступінь доктора фізико-математичних наук із спеціальності «01.04.07 – фізика твердого тіла».

Директор Інституту металофізики  
ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
чл.-к. НАН України, д.ф.-м.н., проф.



В. А. Татаренко