

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Бондара Олександра В'ячеславовича «Структура та фізико-механічні властивості багатокомпонентних та багатошарових наноструктурних покриттів», представленої на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертаційна робота присвячена встановленню загальних закономірностей і механізмів формування багатоеlementних і багатошарових наноструктурних покриттів на основі нітридів тугоплавких і перехідних металів, визначенню впливу енергетичних і термодинамічних параметрів осадження на структурні характеристики та стехіометрію покриттів, і з'ясуванню їх зв'язку з фізико-механічними властивостями.

Актуальність теми дисертаційної роботи зумовлена декількома чинниками. Актуальним напрямом сучасного матеріалознавства є створення захисних покриттів з покращеними фізико-механічними та трибологічними властивостями. Оскільки класичні бінарні нітридні покриття вже не задовольняють вимогам промисловості, то пошук нових матеріалів для реалізації виробничих потреб є надзвичайно актуальним. Перспективним шляхом вирішення даного питання є осадження складних покриттів на основі нітридів або карбідів тугоплавких та перехідних металів, що можуть поєднувати в межах одного покриття корисні властивості різних складових елементів. Поширеними методами осадження такого типу покриттів є вакуумно-дугове осадження та магнетронне розпорошення, що забезпечують гарну відтворюваність результатів та можуть бути промислово масштабовані без надмірних витрат.

Одним з можливих варіантів складних покриттів є багатошарові конденсати на сталевих підкладках, у яких чергуються послідовні шари із



нітридів різних металів. Даний підхід ґрунтується на гіпотезі, що багатошарові покриття внаслідок зменшення розмірів зерен, двофазної структури та наявності великої кількості міжфазних границь, що перешкоджають руху дислокацій, демонструватимуть суттєво вищі показники твердості до 40-50 ГПа у порівнянні з класичними одношаровими нітридними покриттями TiN, MoN, ZrN і CrN, твердість яких змінюється в межах від 20 до 24 ГПа. До того ж, багатошарові покриття можуть демонструвати покращений спротив зношуванню та окисленню внаслідок дії високих температур завдяки осадженню нанорозмірних шарів із нітридів або карбідів різних перехідних металів з різною термічною стійкістю. Основними параметрами, що можуть безпосередньо впливати на структурно-фазовий стан та фізико-механічні властивості багатошарових конденсатів, є умови осадження, такі як тиск реакційної атмосфери, потенціал зміщення, температура підкладинок, товщина окремих шарів.

Іншим можливим варіантом складних захисних покриттів є створення багатокомпонентних покриттів на основі нітридів високоентропійних сплавів. Додавання цирконію, гафнію та алюмінію до добре відомого нітриду титану позитивно відбивається на його термічній стабільності, стійкості до окислення та корозії, додавання ванадію дозволяє зменшити коефіцієнт тертя, ніобію та хрому – збільшити твердість.

Також варто зазначити, що властивості, фазовий, структурний та дефектний стан вже осаджених покриттів можна змінювати за допомогою термічного відпалювання або іонної імплантації. Отже, визначення впливу даних чинників також є актуальною задачею.

У зв'язку з цим дослідження, проведені в рамках даної дисертаційної роботи, є актуальними та сучасними.

Наукова новизна полягає у наступному:

1. Встановлено взаємозв'язок між структурою нанокристалічних

покриттів на основі нітриду ніобію, легованих алюмінієм і кремнієм, та їх фазовим складом і стехіометрією. Вперше показано, що збільшення концентрації алюмінію призводить до формування нанокompatитних структур типу ГЦК- $NbN+a-AlN$, $NbN+(Nb,Al)N+a-AlN$.

2. Встановлено загальні закономірності формування мікроструктури багатоелементних покриттів на основі нітридів тугоплавких та перехідних металів, визначено їх зв'язок з механічними та трибологічними властивостями у залежності від параметрів осадження покриттів. Показано, що зі збільшенням тиску реактивного газу азоту в покриттях $(TiZrAlYNb)N$ відбувається перехід від аморфного стану до нанокластерного або нанокристалічного.

3. Аналіз та узагальнення результатів комплексного дослідження структурно-фазового стану та фізико-механічних властивостей багатоелементних нанокристалічних нітридних покриттів до та після іонної імплантації дозволили встановити граничну дозу іонів золота та азоту, при якій у області імплантації відбувається перехід від нанокристалічного стану до аморфного.

4. Вперше експериментальними методами встановлена залежність твердості багатошарових покриттів $[TiN/MoN]_n/P$, $[TiN/ZrN]_n/P$ і $[MoN/CrN]_n/P$ від товщини бішарів. Показано, що максимальна твердість до 42 ГПа досягається при товщині бішарів 40 – 50 нм.

5. Установлено, що на величину твердості багатошарових покриттів $[TiN/SiC]_n/P$ суттєво впливає температура підкладинок при осадженні. Максимальна твердість по Кнуппу (56 ГПа) та модуль пружності (330 ГПа) досягаються для покриттів, осаджених при температурі підкладинок 625 К, що пов'язане з формуванням кристалічних шарів SiC з переважною текстурою зростання (001).

6. За результатами моделювання на основі першопринципної

молекулярної динаміки, які узгоджуються з експериментальними даними, було встановлено домінуючий вплив інтерфейсів на механічні властивості покриттів:

6.1. збільшення твердості покриттів NbSiN у порівнянні з NbN пов'язане з наявністю міжфазних меж, що мають аморфоподібну структуру, а тверді розчини ГЦК-Nb_xAl_{1-x}N розпадаються при концентраціях ніобію, менших за 67 ат.%, та формують нанокompозитну структуру;

6.2. зростання твердості багат шарових покриттів [TiN/ZrN]_n/П відбувається завдяки формуванню переважної орієнтації кристалітів (111);

6.3. товщина та відповідна кількість моношарів у інтерфейсі SiC відіграють визначальну роль у досягненні максимальної твердості покриттів [TiN/SiC]_n/П.

На основі узагальнення отриманих автором результатів досліджень можна виділити новий науковий напрям «Фізичні властивості нових багатокомпонентних та багат шарових наноструктурних покриттів на основі нітридів тугоплавких або перехідних металів».

Обґрунтованість та достовірність отриманих автором експериментальних результатів підтверджується використанням сучасних підходів до осадження покриттів (методи магнетронного розпорошення та вакуумно-дугового осадження). Для проведення комплексних досліджень структури, фазового та елементного складу осаджених покриттів використовувалися у якості основних методи рентгеноструктурного аналізу (РСА), растрової електронної мікроскопії (РЕМ), просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ), у тому числі і з високою роздільною здатністю, атомно-силової мікроскопії (АСМ), рентгенівського мікроаналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС), протон-індукованого рентгенівського мікроаналізу, резерфордівського зворотнього розсіяння (РОР), вторинно-іонної мас-спектрометрії (ВІМС) та метод позитронної анігіляції. Для

дослідження фізико-механічних і трибологічних характеристик покриттів використовувалися методи мікро- та наноіндентування, а також тести на зношування. Для чисельно-аналітичного дослідження структури та властивостей покриттів використовувалося моделювання на основі першопринципної молекулярної динаміки.

Зв'язок роботи з науковими програмами і темами. Робота виконана на кафедрі наноелектроніки Сумського державного університету в рамках наступних держбюджетних науково-дослідних тем:

– «Розробка перспективних наноструктурних багатошарових покриттів з покращеними фізико-механічними та трибологічними властивостями» № 0116U006816 (2016 – 2018 рр.) за участю здобувача як керівника;

– «Розробка матеріалознавчих основ структурної інженерії вакуумно-плазмових надтвердих покриттів з метою досягнення необхідних функціональних властивостей» № 0115U000682 (2015 – 2017 рр.) за участю здобувача як виконавця;

– «Багатошарові і багатокомпонентні покриття з адаптивною поведінкою в умовах зносу та тертя» № 0118U003579 (2018 – 2020 рр.) за участю здобувача як виконавця;

– «Розробка фізичних основ вакуумного отримання багатошарових функціональних покриттів на основі нітридів перехідних та тугоплавких металів» № 0116U007592 (2016 р.) та № 0117U000944 (2017 р.) за участю здобувача як виконавця;

Також Бондар О. В. неодноразово приймав участь у тривалих наукових стажуваннях у закордонних науково-дослідних закладах Японії та країн ЄС.

Практичне значення одержаних результатів. Розвинені в дисертаційній роботі методи осадження багатошарових і багатокомпонентних наноструктурних нітридних покриттів можуть бути застосовані для проведення подальших прикладних досліджень і розробок з

метою створення технологій отримання покриттів для захисту виробів різноманітного призначення, що працюють в екстремальних умовах. Узагальнені відомості про закономірності формування структурно-фазового складу покриттів, а також про залежність фізико-механічних властивостей покриттів від їх структури та умов осадження дозволить успішно розв'язувати прикладні задачі зі створення покриттів із покращеними фізико-механічними та трибологічними властивостями. Основні результати можуть отримати подальший розвиток як при розробці більш складних комбінованих багатоелементних/багат шарових систем з покращеними властивостями, у тому числі й біосумісністю, так і при проведенні подальших фундаментальних наукових досліджень.

Представлені у дисертаційній роботі результати у повній мірі відображені у 59 публікаціях. Середи них 23 статті у періодичних рецензованих наукових виданнях, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection, 2 патенти України на корисну модель, 2 розділи у монографіях, виданих англійською мовою, а також 4 статті у матеріалах конференцій, що індексується наукометричними базами Scopus та Web of Science Core Collection. До наукових праць апробаційного характеру відносяться 6 статей у матеріалах конференцій, з яких 2 індексуються наукометричною базою Scopus, а також 19 тез доповіді на наукових конференціях, з яких 4 індексуються наукометричною базою Scopus.

Зміст автореферату відповідає дисертаційній роботі. У ньому викладено мету та задачі дослідження, наукову новизну отриманих результатів, методи осадження та дослідження покриттів, основні результати та висновки. Автореферат оформлено згідно з вимогами.

Зауваження до дисертаційної роботи.

1. Мета дисертації „встановлення загальних закономірностей і механізмів формування багатоелементних і багатошарових наноструктурних покриттів на основі нітридів тугоплавких і перехідних металів” має загальний характер. Для рішення сформульованої задачі для встановлення загальних закономірностей вибрано 9 систем покриттів різного елементного складу. При цьому не наведено мотивацію вибору для узагальнення саме таких систем покриттів. У висновках дисертації наводяться результати структурних досліджень практично для кожного сорту покриттів, однак пояснення загальних закономірностей синтезу відсутня.
2. У дисертації використовуються два методи осадження покриттів: магнетронне розпорошення та вакуумно-дуговий метод. Відомо, що основною відмінністю у цих методах є енергетичний склад потоку осаджуваних частинок, що сильно відбивається на структурі і властивостях синтезованих покриттів. Хоча в тексті дисертації вказується, що вакуумно-дуговий метод характеризується сильним бомбардуванням часток через високий ступінь іонізації потоків і покриття по цій причині є більш щільними, проте в висновках дисертації не вказано, якими методами синтезували покриття і як це відбилося на їх властивостях.
3. У висновках і пунктах новизни дисертації автореферату викладено «Додавання кремнію під час осадження призводить до формування нанокompatитних покриттів NbSiN, структура яких складається з кластерів нанокристалітів NbN_x». При цьому склад другої фази на основі Si відсутній, хоча в тексті дисертації згадується про прошарки аморфної фази Si₃N₄ між нанокристаллами NbN_x.
4. У дисертації є ряд неточностей. На сторінках 96, 97 написано: «Багатошарові покриття [TiN/SiC]_n/Ti осаджувалися методом послідовного магнетронного розпорошення мішеней Ti та Si у вигляді дисків діаметром 72

мм та товщиною 4 мм, при цьому чистота складу сягала 99,9%» «Потік аргону при осадженні та тиск робочої азотної атмосфери були 60 сссм та 0,2 Па відповідно. Сила струму на мішенях TiN та SiC відповідно дорівнювала 1,72 В/см² та 0,86 В/см². При осадженні багатошарових покриттів, час осадження шарів TiN та SiC складав 2 та 1 хвилини відповідно, при цьому загальна кількість осаджених шарів дорівнювала 116. Тиск у камері підтримувався на рівні 10⁻³ Па.»

Незрозуміло як синтезували покриття SiC, якщо робоча атмосфера була азотна, що за одиниця виміру струму: „Сила струму ... В/см²“, і які мішені використовували для осадження багатошарових покриттів [TiN/SiC]_n/П.

5. Опис рис 2.3 у дисертації повністю не відповідає схемі рисунка.

6. В авторефераті у підписах до рисунків спостерігається неповний опис режимів осадження покриттів і не вказується метод осадження. Ці дані, проте, присутні тільки у кінці 3 розділу автореферату, що ускладнює сприйняття тексту автореферату.

Загальні висновки по роботі. Вважаю, що дисертаційна робота Бондара О. В. є актуальним і завершеним дослідженням, виконана на високому науковому рівні та становить інтерес як у фундаментальному, так і практичному відношенні. У дисертації набуло свого подальшого розвитку визначення загальних закономірностей формування структурно-фазового стану багатошарових та багатокомпонентних захисних покриттів на основі нітридів або карбідів перехідних та тугоплавких металів, а також розуміння аспектів впливу умов осадження та пост-конденсаційної обробки на фізико-механічні та трибологічні властивості даних покриттів. Робота логічно побудована, добре структурована і має завершений вигляд. Зроблені зауваження не знижують цінність викладених у роботі результатів досліджень, не ставлять під сумнів їх достовірність та обґрунтованість основних положень і не впливають на загальну

позитивну оцінку роботи, що цілком відповідає спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Висновок. Дисертаційна робота «Структура та фізико-механічні властивості багатокомпонентних та багат шарових наноструктурних покриттів» за актуальністю, новизною, достовірністю отриманих результатів, фундаментальною та практичною цінністю, обсягом і повнотою викладення матеріалів роботи у наукових працях, а також висновками повністю відповідає вимогам ДАК МОН України щодо докторських дисертацій, а її автор, Бондар Олександр В'ячеславович, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
начальник лабораторії надтвердих аморфних
алмазоподібних і полікристалічних алмазних покриттів
відділу іонно-плазмової обробки матеріалів

Національного наукового центру
«Харківський фізико-технічний інститут»

НАН України



Стрельницький В. Є.

Підпис засвідчую

Вчений секретар ННЦ ХФТІ

