

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Онопрієнка Олексія Олексійовича „Механізми формування структури та властивостей тонких плівок на основі аморфного вуглецю, які одержують магнетронним методом”, поданої на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Дисертаційна робота присвячена проблемі формування та еволюції структури та властивостей вуглецевих плівок при конденсації та наступній термічній обробці.

Плівки аморфного вуглецю відомі своїми унікальними властивостями, такими як низький коефіцієнт тертя, високі твердість та зносостійкість, хімічна інертність, оптична прозорість, низька електропровідність. Завдяки цим властивостям, вуглецеві плівки вже знайшли своє застосування у різних галузях техніки та виявили перспективи їх подальшого застосування.

Слід відмітити, що в більшості випадків застосування використовуються вуглецеві плівки із великим вмістом  $sp^3$  зв'язків між атомами вуглецю, тобто так звані алмазоподібні плівки. Разом з тим існують області техніки, де можливе і навіть необхідне застосування вуглецевих плівок з великим вмістом  $sp^2$  зв'язків. Це такі області, як розробка дисплеїв із полевою емісією електронів, біомедицина, засоби запису інформації, електрохімічна промисловість та ряд інших.

Для широкого застосування будь-якого матеріалу дуже важливо вміти створювати структури, якими можна керувати, оскільки від цього залежать, в значній мірі, властивості матеріалу. У зв'язку з цим вивчення механізмів формування структури вуглецевих плівок, шляхів впливу на процеси її формування через параметри методу осадження, який використовується, стабільності структур, що одержуються, впливу різних спеціально введених домішків є актуальним як із практичної точки зору, так і фундаментальної науки в цілому.

**Актуальність** проведених в дисертаційній роботі досліджень визначається ще й тим, що при вивченні аморфних вуглецевих плівок переважна увага дослідників була звернута на алмазоподібні плівки із великим вмістом  $sp^3$  зв'язків. У вуглецевих плівках, які одержують магнетронним методом, переважають  $sp^2$  зв'язки. Незважаючи на певні переваги магнетронного методу, робіт по дослідженню вуглецевих плівок, які осаджують цим методом, в загальній масі публікацій порівняно небагато.

Однією із важливих проблем плівкового матеріалознавства є розробка технологій осадження плівок із керованою структурою та властивостями, в тому числі вуглецевих плівок. Цілком вочевидь, що без знання механізмів формування структури плівок, впливу параметрів методу осадження на структуру та, як наслідок, властивості плівок, процесів, які відбуваються в плівках при різних способах впливу на структуру неможливо прогнозувати створення плівкових матеріалів із наперед заданими властивостями.

Отже, проведені в дисертаційній роботі О. О. Онопрієнка дослідження стосовно закономірностей формування структури, фазового складу та фізико-механічних властивостей плівок на основі аморфного вуглецю, які отримують магнетронним методом, є актуальним напрямком фізики тонких плівок.

**Обґрунтованість та достовірність** отриманих автором експериментальних даних підтверджується використаними сучасними апробованими методами, а саме: комбінаційного розсіювання світла, Оже-електронної спектроскопії, електронно-зондового мікроаналізу, оптичної мікроскопії, просвічувальної та скануючої електронної мікроскопії, вимірювання електричного опору, наноіндентування. Обрані методи найбільш придатні для дослідження структури та елементного складу тонких плівок, особливо аморфних вуглецевих. Отримані автором експериментальні результати мають чітке фізичне обґрунтування та пояснення, що не суперечать загально прийнятим фізичним теоріям і засадам.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, темами.** Дисертаційна робота виконана у відповідності до тематичного плану науково-дослідних робіт ІПМ НАНУ, а саме наступних програм та тем:

“Розробка методів одержання плівок вогнетривких сполук, дослідження їх структури та властивостей, визначення перспективних областей їх застосування“, № держ. реєстр. 01860060676;

“Створення наукових підвалин та розробка технологічних засад нанесення плівок керамічних матеріалів методами іонно-плазмового осадження“, № держ. реєстр. 01910024130;

“Процеси газофазного осадження сполук різноманітної хімічної природи, вивчення структури і властивостей покриттів, тонких плівок, полікристалічних матеріалів та монокристалів“, № держ. реєстр. 0193U017364;

“Дослідження процесів легування аморфних вуглецевих плівок з метою стабілізації алмазоподібних структур“, № держ. реєстр. 0197U017350;

“Дослідження закономірностей структуроутворення та властивостей надтвердих плівкових наноструктур вуглецю та сплаву W-Ti-N, що одержуються іонно-плазмовими методами“, № держ. реєстр. 0101U004214;

“Дослідження умов формування та властивостей надтвердих плівкових наноструктур в системі вуглець-кремній“, № держ. реєстр. 0101U002923.

**Практичне значення отриманих результатів** полягає в тому, що встановлені в роботі механізми формування та еволюції структури вуглецевих плівок, зв'язок їх структури та властивостей з параметрами осадження магнетронним методом є науковою основою для розробки технологічних методів одержання вуглецевих плівок із прогнозованими структурою та властивостями.

Дослідження механічних властивостей а-С плівок дозволило визначити умови осадження плівок із максимальною для цього типу матеріалу твердістю.

Розроблений та використаний в роботі метод осадження а-С плівок із різними елементами-домішками шляхом розпилення складеної мішені може бути використаний для створення плівкових наноструктур із різних матеріалів.

Дослідження електрохімічної поведінки а-С плівок, які містять домішки бору, показало перспективність використання їх в якості електродів в електрохімічному виробництві як альтернативу електродам, в яких використовуються дорогоцінні матеріали.

Результати дослідження а-С плівок, які містять метали (Cu, Ag), створюють передумови для створення наноконпозиційних плівок із заданою структурою для використання в медицині в якості антибактеріальних та біосумісних покриттів на імплантах.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в тому, що в роботі вперше:

1. Встановлено, що при осадженні в інтервалі 20-400°C на підкладках формуються аморфні плівки, структурним елементом яких є нанокластери розміром 1-2 нм, які містять в собі правильні та спотворені кільця типу ароматичних. При підвищенні температури конденсації в цьому інтервалі формуються плівки із більш упорядкованою структурою. При температурі конденсації вище 500°C відбувається зміна механізму і на підкладках формуються плівки полікристалічного графіту. Показана можливість керованого синтезу плівок в різному структурному стані із, відповідно, різними властивостями.

2. Експериментально встановлено, що аморфні вуглецеві плівки, отримані методом магнетронного на постійному струмі розпилення графітової мішені, проявляють анізотропію електричного опору.

3. Встановлено, що структура а-С плівок, осаджених при низькій температурі, є стабільною по відношенню до відпалу при температурах до

650°C. При перевищенні цієї температури в структурі плівок відбуваються процеси упорядкування кластерів в графітоподібні фрагменти.

4. Показано, що додавання в а-С плівки домішків бору та кремнію не змінює, в цілому, механізм формування структури плівок, але атоми цих елементів замінюють атоми вуглецю в кільцях і це призводить до додаткового спотворення структури плівок.

5. Встановлено, що в а-С плівках, які містять металеві (Cu та Ag) домішки та осаджені при низькій температурі підкладки, атоми металу розподіляються рівномірно по об'єму плівок, не порушуючи їх аморфну структуру. При осадженні плівок на підкладку при високій температурі або відпалі плівок, які були осаджені на підкладку при низькій температурі, формуються наночастинки металу як на поверхні плівок, так і в їх об'ємі.

6. Вивчено механізми коалесценції при тривалому відпалі в ансамблі частинок Cu та Ag, які формуються на поверхні а-С:Me плівок. Встановлено, що в ансамблі частинок Cu перенос маси здійснюється поверхневою гетеродифузією, а в ансамблі частинок Ag діє змішаний механізм поверхневої гетеродифузії та злиття частинок внаслідок їх переміщення як цілого по поверхні вуглецевої плівки.

**Представлені в дисертаційній роботі результати** в повній мірі відображені в 23 статтях та 10 трудів конференцій. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на наукових конференціях та семінарах, в тому числі міжнародних.

**Зміст автореферату** ідентичний основним положенням дисертації, у ньому викладені мета і задачі дослідження, наукова новизна отриманих результатів, методики досліджень, основні результати та висновки. Автореферат оформлений належним чином.

### **Зауваження до дисертаційної роботи:**

1. На сторінці 72 написано, що недоліком метода електронно-зондового аналізу є його слабка чутливість до легких елементів (це вірно), що обмежує можливість застосування його для виявлення ... такого елемента як бор.

Нижче написано: вищевказані методи були використані для кількісного аналізу складу при вивченні концентраційної залежності процесів структуроутворення  $\alpha$ -C: Me плівок (без OES або XPS цей метод не є ефективним).

2. Загальне зауваження до всіх експериментальних рисунків: немає на кривих (похибки) та „довірчий” інтервал похибок не проставлений; обробка експериментальних кривих яким методом – методом найменших квадратів?!?

3. Висновки до глави 4.

Легування бором у кількості 2 ат % не змінює опір  $\rho_{\perp}$ , проте впливає на  $\rho_{\parallel}$  плівок ... не змінює в цілому, механізм формування мікроструктури  $\alpha$ -C плівок, не призводить до уповільнення процесу зародження графітоподібних кластерів в інтервалі  $T_n = 20 \div 400$  °C (де фізика процесу).

4. Імплантація атомів Si призведе до викривлення структури  $sp^2$ -зв'язаних кластерів... (що за цим слідує?).

5. Сторінка 163

Оскільки вуглець-мідь елементи взаємно не розчинні (та не утворюють карбіди міді) ... призведе до підвищення внутрішньої енергії плівки (немає вимірів DSC)!?

У тексті дисертації наявні деякі помилки, так наприклад, на сторінці 8 (Гейм-Новоселов – 2004 (2014) рік) індекси не у всіх реченнях однакові та ін.

### **Загальні висновки по роботі.**

В цілому, вважаю, що дисертаційна робота Онопрієнка О. О. є цілеспрямованим і завершеним експериментальним дослідженням,

виконаним на високому науковому рівні, та становить інтерес як у фундаментальному, так і практичному відношенні. В дисертаційній роботі набули розвитку фізичні уявлення про процеси структуроутворення в плівках аморфного вуглецю, які осаджують магнетронним методом.

**Висновок.** Дисертаційна робота „Механізми формування структури та властивостей тонких плівок на основі аморфного вуглецю, які одержують магнетронним методом” за актуальністю, ступенем обґрунтованості наукових положень, теоретичною та практичною цінністю, обсягом і рівнем одержаних результатів, повнотою їх викладення в опублікованих працях і за висновками повністю відповідає вимогам ДАК МОН України щодо докторських дисертацій, а її автор Онопрієнко Олексій Олексійович заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Завідувач кафедри наноелектроніки  
Сумського державного університету,  
доктор фіз.-мат. наук, професор



А. Погребняк — Погребняк О.Д.