

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Ткач Ольги Романівни

«Вплив наночастинок на структурно-чутливі властивості евтектичних та біляевтектичних сплавів на основі Sn»,

подану на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія»

Актуальність теми дослідження. Сплави на основі Sn, зокрема, потрібної системи Sn–Ag–Cu (SAC), використовують як безсвинцеві припої в електронній промисловості, а тому є предметом інтенсивних досліджень. Одним з перспективних шляхів покращення властивостей таких припоїв є синтез нанокompозитних матеріалів, у яких нанорозмірні частинки, введені в базовий об'ємний матеріал (матрицю), дозволяють керувати властивостями в широкому діапазоні фізико-хімічних параметрів. Тому вивчення впливу нанорозмірних частинок (металів в об'ємних і нанорозмірних формах, керамічних або карбонових нанотрубок) на фізичні та механічні властивості базових металевих сплавів стало особливо актуальним.

Тенденція до зменшення розмірів спаїв у мікроелектроніці підвищує вимоги до надійності припоїв, якої можна досягнути у нових нанокompозитних матеріалах внесенням металевих та керамічних наночастинок. Підтверджений попередніми дослідженнями позитивний вплив нанорозмірних домішкових елементів на стабілізацію кристалічної структури сплавів на основі Sn, що зазнають суттєвих модифікацій під дією зовнішніх впливів, а також на покращення фізико-хімічних та механічних властивостей зумовив поширення цих досліджень на базові сплави евтектичного та біляевтектичного складів потрібної системи Sn–Ag–Cu. Легування матриці розплаву Sn–Ag–Cu домішковими елементами може впливати на реакції між припоєм на основі Sn і металевою підкладкою, а саме, збільшити або зменшити швидкість реакції; змінювати фізичні властивості нових фаз; утворювати додаткові шари реакції на межі припій-підкладка. Додавання Co приводить до кращої зсувної пластичності

припоїв, зменшення частоти виникнення крихкого руйнування спаїв, підвищення рівня термічної втоми і опору повзучості, а також зниження сколювання на межі поділу фаз під час оплавлення.

Комплексні дослідження структури і фізико–хімічних властивостей сплавів, проведені дисертанткою, дали відповіді на деякі з цих питань, а також рекомендації щодо покращення технологій паяння.

Структура дисертаційної роботи. Робота містить вступ, чотири розділи, висновки, перелік цитованої літератури та додаток з переліком публікацій здобувача за темою дисертації.

У першому розділі наведено оглядову інформацію про вплив нанорозмірних частинок різної природи, таких як оксидні, металеві та біметалеві, на мікроструктуру та фізичні властивості сплавів на основі Sn. Особливу увагу звернено на електрофізичні властивості металевих сплавів, зокрема, на електропровідність та питомий електричний опір рідких металів та металевих композитів різного складу. Як результат проведеного огляду, у висновках до розділу підкреслено мету та актуальність роботи.

Другий розділ дисертаційної роботи присвячено опису застосованих методик експериментальних досліджень. Детально описано методики виготовлення експериментальних зразків та синтезу наночастинок, особливості досліджень електрофізичних властивостей металевих сплавів, а саме, методику вимірювання електропровідності у рідкому стані та питомого електроопору у твердому стані, методику вимірювання теплопровідності, X–променеві дослідження, а також аналіз фазового складу зразків, методики оцінки похибок експериментальних досліджень.

У третьому розділі подано результати експериментальних досліджень впливу нанорозмірних домішок Co та Ni на структурно-чутливі властивості сплавів на основі Sn–Ag–Cu. Тут вивчено температурні залежності електропровідності, теплопровідності в широкому інтервалі температур твердого та рідкого станів. Вивчено вплив невеликих об’ємних та нанорозмірних домішок кобальту на електропровідність матричного сплаву. Показано, що домішки Co

впливають на електропровідність, яка поступово зменшується зі збільшенням вмісту кобальту. Результати електропровідності дають додаткову інформацію про вплив домішок на структуру і фізико-хімічні властивості металевої матриці, що важливо для розуміння мікроструктурних перетворень у рідкому стані.

Показано, що нанорозмірні домішки Ni (до 1 мас. %) як легуючого елементу сплаву приводять до відносно невеликих змін у значеннях електропровідності (до 7 %). Помітне збільшення електропровідності, яке спостерігалось з додаванням понад 1 мас. % Ni, пояснено змінами мікроструктури, пов'язаними зі збільшенням у сплаві кількості інтерметалічних сполук. Отримані результати дали важливу інформацію щодо можливості використання цих сплавів як безсвинцевих припоїв, оскільки показали, що додавання нанорозмірних частинок нікелю практично не знижує електропровідність сплаву, тоді як, згідно з недавніми дослідженнями, низка механічних властивостей покращується, зокрема, підвищується мікротвердість і міцність на розтяг, а також міцність на зсув спаїв між сплавом та мідною основою.

Проаналізовано мікроструктурний фазовий склад закристалізованих сплавів, досліджено морфологію утворених інтерметалічних шарів Cu_6Sn_5 та Cu_3Sn та динаміку їхніх змін з часом внаслідок процесів дифузії.

Четвертий розділ дисертаційної роботи присвячений дослідженню впливу домішок карбонових нанотрубок на питомий електроопір матричного сплаву. Досліджено вплив домішок карбонових нанотрубок і нанотрубок з напиленими наночастинками Au на мікроструктуру контактного шару, утвореного під час взаємодії сплаву $\text{Sn}_{95,8}\text{Ag}_{3,28}\text{Cu}_{0,93}$ з Cu. Металеві наночастинки Au напилювали для утворення так званого "мосту" між матричним металевим сплавом і незмочуваними карбоновими нанотрубками.

Виявлено, що домішки карбонових нанотрубок як без напилення, так і напилених золотом, сповільнюють розростання інтерметалічного прошарку Cu_6Sn_5 у контактному шарі, однак істотно не впливають на зміну електричних властивостей, що важливо для забезпечення надійного електричного контакту в композитних матеріалах для мікроелектроніки за одночасного підвищення

мікротвердості, міцності на розтяг і на зсув спаїв між сплавом та мідною основою внаслідок зменшення середньої товщини інтерметалічних шарів Cu_6Sn_5 і Cu_3Sn . Розраховано об'ємну частку пористості в композитних припоях з низькою кількістю домішок карбонових нанотрубок та її вплив на питомий електроопір. Результати впливу металевих наночастинок та карбонових нанотрубок на структурно-чутливі та механічні властивості багатокомпонентних сплавів на основі олова дозволяють вдосконалити новітні технології виготовлення нанокompозитних матеріалів.

Достовірність та обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації.

Достовірність результатів роботи забезпечено використанням низки методик, які добре зарекомендували себе раніше. Кожна з цих методик була адаптована для досліджень сплавів як за кімнатних температур, так і після плавлення. Використання апробованих теоретичних підходів та комп'ютерних методів обробки даних, відтворюваність результатів та їхнє узгодження як між собою, так і з результатами інших авторів, їх ґрунтовний аналіз, а також публікації у рейтингових журналах та апробація на міжнародних наукових конференціях додатково підтверджують обґрунтованість наукових висновків, сформульованих в дисертації.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше:

- Систематично експериментально досліджено структурно-чутливі властивості (електропровідність, теплопровідність) багатоелементних сплавів на основі олова.
- Вивчено вплив нанорозмірних металевих домішок кобальту і нікелю на процеси утворення і динаміку росту інтерметалічних сполук та мікроструктуру з'єднань сплавів Sn-Ag-Cu з Cu .
- Показано що нанорозмірні домішки кобальту та нікелю (до 1 мас. %) не призводять до суттєвих змін електро- та теплофізичних

властивостей композитних матеріалів на основі Sn–Ag–Cu, зокрема, до зростання питомого електричного опору.

- Вирішено проблему незмочуваності карбонових нанотрубок за допомогою методики, що полягає в модифікації їхньої поверхні металевою фазою Au для покращення зчеплення нанотрубок з матрицею основного сплаву.
- Розроблено методику отримання кристалічних матеріалів у вигляді тонких стрічок методом швидкого загартування, форма яких є зручною для паяння широких ділянок з точно визначеними розмірами, що є перспективним для з'єднання композитів з металевими матрицями. Зроблено висновок щодо використання досліджених сплавів, як матеріалів для безсвинцевих припоїв.

Значущість дослідження для науки та практики.

Результати впливу металевих наночастинок та карбонових нанотрубок на структурно-чутливі та механічні властивості багатокомпонентних сплавів на основі олова дозволять вдосконалити новітні технології виготовлення нанокомпозитних матеріалів. Наукові результати дисертації, удосконалені методики вимірювань фізичних і механічних властивостей досліджених сплавів та встановлені закономірності їхньої поведінки мають практичне застосування у створенні технологій виробництва матеріалів для безсвинцевих припоїв і можливістю цілеспрямованого керування їхніми структурою та властивостями.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях. Основні результати дисертації висвітлено у 16 наукових публікаціях, серед яких 7 рецензованих статей у виданнях, що індексуються в міжнародних наукометричних базах даних Web of Science та/або Scopus, 2 статті у фахових наукових виданнях України, 7 публікацій у матеріалах міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій.

Дискусійні положення та зауваження до дисертації. Незважаючи на загальне позитивне враження, до роботи є декілька зауважень та запитань:

1. Електропровідність досліджених сплавів проведено в широкому інтервалі температур, що охоплює як твердий, так і рідкий стан, тоді як теплопровідність досліджено лише в рідкому стані. Чим зумовлені такі обмеження в експерименті?
2. Відомо, і дисертантка це відзначила, що існує багато видів карбонових нанотрубок, а саме, одношарових, двошарових, багатшарових. На чому ґрунтувався вибір нанотрубок, як домішок до базового евтектичного сплаву, і чи проводилися попередні дослідження властивостей самих нанотрубок, зокрема, їхнього питомого опору?
3. У роботі проаналізовано зміну питомого електроопору базового сплаву Sn–Ag–Cu за наявності карбонових нанотрубок на основі оцінки загальної об'ємної частки центрів розсіяння електронів, що складається з об'ємних фракцій зони пластичної деформації, домішок та пористості. Варто було б докладніше описати застосовану для цього методику, адже на основі дослідження лише одного мікрофотознімка зразка важко судити про загальну фракцію пористості.
4. Для покращення процесів паяння широко використовують флюси, які могли б впливати також на досліджені в роботі теплофізичні характеристики та мікроструктуру. У роботі про такий аспект не згадано.

Висловлені зауваження не знижують високий науковий рівень роботи. Вони є дискусійними і спрямовані, швидше, на окреслення шляхів подальших досліджень, доцільність продовження яких не викликає сумніву.

Відсутність порушень академічної доброчесності. У дисертаційній роботі Ткач Ольги Романівни та її наукових публікаціях не виявлено порушень академічної доброчесності.

Загальний висновок та оцінка дисертації. Робота виконана на належному теоретико-методологічному рівні, є цілісною і завершеною. Тема дисертації є актуальною, її структура добре продумана, а матеріал викладений логічно і послідовно. Отримані в роботі наукові результати розв'язують важливе наукове завдання, а саме, створення нових нанокompозитних багатокompонентних сплавів на основі олова та керування їхніми властивостями. Результати дисертаційної роботи достатньо повно викладені в опублікованих працях. Дисертаційна робота Ткач Ольги Романівни «Вплив наночастинок на структурно-чутливі властивості евтектичних та біляевтектичних сплавів на основі Sn» відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» (з наступними змінами) та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 44 від 12 січня 2022 року, а її авторка, Ткач Ольга Романівна, заслуговує на присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія».

Офіційний опонент –

доктор фізико-математичних наук, професор,

завідувач відділу фізики дисперсних систем

Інституту металофізики

ім. Г.В. Курдюмова НАН України

Олександр РУДЬ