

## 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.

Необхідність зменшення розмірів спаїв у мікроелектроніці підвищує вимоги до надійності припоїв, якої можна досягнути у сплавах внесенням металевих та неметалевих наночастинок.

У сучасній мікроелектроніці найперспективнішими за своїми фізико-хімічними властивостями є сплави потрійної системи Sn–Ag–Cu (SAC). Однак вищі температури плавлення порівняно зі Sn–Pb та вплив надмірного зростання інтерметалічних сполук на механічну стійкість спаїв зумовило пошук різних модифікацій цих сплавів. Найпоширенішим способом зниження температури плавлення з одночасним покращенням механічних властивостей є додавання до базового сплаву мікро- чи нанорозмірних домішок різного типу. Такі домішки стабілізують структуру сплаву, що зазнає суттєвих модифікацій під час кристалізації в нерівноважних умовах за дії зовнішніх чинників, таких як електричні і магнітні поля, температурні градієнти тощо, запобігають утворенню тріщин втомлюваності та розповзанню контактів, знижують зернистість. Тому дослідження впливу нанорозмірних частинок на структурно-чутливі властивості матеріалів набули останнім часом особливого значення. Підтверджений численними 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 потрійної системи Sn–Ag–Cu:  $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_{3,0}\text{Cu}_{0,5}$  та  $\text{Sn}_{95,5}\text{Ag}_{3,8}\text{Cu}_{0,7}$ , які були проведені в дисертаційній роботі.

Про актуальність цієї проблематики додатково свідчить відповідність виконаних досліджень науковим напрямкам кафедри фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка, оскільки дисертаційну роботу виконано згідно з основними напрямами досліджень кафедри в рамках трьох держбюджетних тем.

**Структура дисертаційної роботи.** Робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку посилань і додатку, що містить перелік публікацій здобувача за темою дисертації.

**Перший розділ** містить досить докладний огляд літератури, присвяченої дослідженням впливу металевих та неметалевих наночастинок на мікроструктурні та морфологічні особливості сплавів матричних сплавів на основі олова. Детально висвітлено питання про особливості електропровідності розплавів та композитних матеріалів.

З аналізу літератури авторка робить висновок, що домішки наночастинок різної природи та розміру покращують низку механічних властивостей, зокрема, підвищують мікротвердість і міцність на розтяг, а також міцність на зсув спаїв між сплавом та мідною основою. Однак на відміну від численних досліджень механічних характеристик, структурно-чутливі теплофізичні та електрофізичні властивості евтектичних та біляевтектичних сплавів типу SAC вивчені недостатньо. Не було проведено комплексних досліджень структури та структурно-чутливих характеристик таких сплавів у рідкому стані, хоча вони мають значний вплив на формування властивостей сплавів у твердому стані.

**У другому розділі** описано експериментальне обладнання та методи, застосовані для досліджень електропровідності та теплопровідності, а також методи синтезу зразків індукційною плавкою; синтезу наночастинок хімічним відновленням; пресування для підготовки композитних зразків з вуглецевими нанотрубками; металографічного аналізу для дослідження мікроструктури; X-променевих досліджень. Приділено увагу аналізу похибок експерименту, зумовлених екстремальними термодинамічними умовами, в яких проводилися дослідження, та впливом вимірювальної апаратури на достовірність результатів.

**Третій розділ** містить результати досліджень впливу нанорозмірних домішок Co та Ni на структурно-чутливі властивості (електропровідність, теплопровідність) потрійних сплавів Sn–Ag–Cu. Проаналізовано вплив домішок срібла та міді на атомну структуру та електропровідність олова у рідкому стані. Показано, що зростання електропровідності за умови додавання домішок можливе тільки за рахунок збільшенням електронної густини, і навпаки, зменшення електропровідності свідчить про те, що переважаючим фактором є зміна довжини вільного пробігу електронів. Наведено результати досліджень залежності теплопровідності сплавів типу SAC від температури. Встановлено, що одержані результати вимірювань електропровідності та теплопровідності узгоджуються із законом Відемана–Франца–Лоренца. Експериментально

визначено, що зі збільшенням вмісту кобальту або нікелю електропровідність та теплопровідність композитів на основі SAC сплавів поступово зменшуються. Показано, що нанорозмірні домішки нікелю та кобальту в SAC сплавах приводять до відносно невеликих змін у значеннях електропровідності та теплопровідності.

Аналізуючи динаміку процесів, що відбуваються в розплавах у результаті додавання нанорозмірних домішок, авторка робить висновок, що на першому етапі нанорозмірні частинки кобальту і нікелю швидко окислюються, в результаті чого утворюється окисна плівка. Такі наночастинки є стійкішими до подальшого окислення, що сприяє їхньому рівномірному розподілу в Sn–Ag–Cu матриці в процесі перемішування. Наступним етапом взаємодії наночастинок Co чи Ni з базовим сплавом є їхнє часткове заміщення міді в інтерметалічних сполуках. Отримані результати дали важливу інформацію щодо можливості використання цих сплавів як безсвинцевих припоїв, оскільки показали, що додавання нанорозмірних частинок нікелю та кобальту практично не знижує електропровідність сплаву, тоді як підвищується мікротвердість і міцність на розтяг, а також міцність на зсув спаїв між сплавом та мідною основою.

**Четвертий розділ** дисертаційної роботи присвячений дослідженню впливу домішок карбонових нанотрубок на теплофізичні властивості та мікроструктуру сплаву  $\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_{3.0}\text{Cu}_{0.5}$ . У процесі досліджень вирішено проблему витіснення карбонових нанотрубок з розплаву внаслідок їхньої незмочуваності методом “мостових” переходів, утворених з використанням нанорозмірних частинок золота за допомогою електроосадження. Таке покриття утворює свого роду мости, які, реагуючи з матрицею сплаву Sn–Ag–Cu, забезпечують рівномірний розподіл нанотрубок у сплаві і сповільнюють зростання інтерметалічних шарів. Авторкою показано, що домішки нанотрубок сповільнюють розростання інтерметалічних шарів за рахунок адсорбції наночастинок на поверхні зерна під час кристалізації.

Важливим результатом є висновок про те, що додавання домішок карбонових нанотрубок істотно не впливає 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  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  і  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ .

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

Вірогідність основних наукових положень і результатів підтверджується їх несуперечністю загальнонауковим засадам, достовірність результатів роботи забезпечено використанням експериментальних методик, ефективність яких була доведена у попередніх дослідженнях. Усі результати узгоджуються з даними, одержаними при проведенні подібних досліджень і описаними в літературних джерелах. Відтворюваність результатів, їхній аналіз, публікації в журналах в високими індексами впливовості та представлення на міжнародних наукових конференціях підтверджують важливість отриманих результатів.

### **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.

### **Практичне значення отриманих результатів.**

Угода про асоціацію між Україною та ЄС дає змогу перейти до економічної інтеграції, яка передбачає перехід на Європейські стандарти. Це означає, що, згідно з законодавством ЄС та директивами щодо обмеження використання деяких небезпечних речовин в електронному обладнанні, заміна безсвинцевими припоями дотепер широко вживаних сплавів на основі Sn-Pb

стане обов'язковою. У зв'язку з цим, розгортання вітчизняного виробництва безсвинцевих припоїв може бути економічно вигіднішим, ніж імпорт закордонних аналогів. Отримані в роботі результати дозволять вдосконалити новітні технології виготовлення нанокompозитних матеріалів. Наукові результати дисертації, удосконалені методики вимірювань фізичних властивостей досліджених сплавів та встановлені закономірності їхньої поведінки мають практичне застосування у створенні технологій виробництва матеріалів для безсвинцевих припоїв.

**Повнота викладу сформульованих у дослідженні наукових положень, висновків і результатів в опублікованих працях.**

Дисертаційне дослідження виконане авторкою самостійно, сформульовані в ньому положення, висновки і результати обґрунтовано на підставі її особистих досліджень і викладено в 9 наукових статтях, з яких 6 індексуються в міжнародних наукометричних базах даних Scopus та Web of Science, 2 опубліковано у фахових наукових виданнях України, а також у 7 збірниках матеріалів доповідей на міжнародних і вітчизняних наукових конференціях.

**До змісту дисертаційної роботи можна висловити декілька зауважень та запитань:**

1. В роботі значна увага приділена вимірюванням електропровідності та теплопровідності. У першому розділі є підрозділ «Електрофізичні властивості металевих сплавів», проте майже нічого не розглянуто щодо питання про теплопровідність сплавів та композитів. Наявність такого підрозділу в літературному огляді зробило б роботу більш цілісною.
2. З роботи не зовсім зрозуміло як і на якій стадії виконувалось додавання у сплав нанорозмірних домішок кобальту та нікелю.
3. Дисертантка проводила X-променеві дослідження, про що зазначено у підрозділі 2.5. В роботі ж наведено лише один результат таких досліджень на рисунку 3.19. Крім того, у підрозділі 2.5 вказано, що виконувалось вимірювання мікрореформації кристалічної ґратки та розмірів нанозерен, але про результати таких досліджень у дисертації нічого не вказано. Нічого не вказано про те як визначалась інтегральна ширина ліній  $\beta$ .
4. На сторінках 86 та 95 вказано, що вимірювання електропровідності виконувалось із різними швидкостями нагріву та охолодження і при

цьому помітної різниці в одержаних результатах не було помічено. Було б доцільно навести значення цих швидкостей.

5. У формулі 4.1 залежність питомого електроопору від температури апроксимується поліномом третього ступеня. З рисунку 4.8 видно, що враховуючи наявність певної похибки вимірювань було б достатньо і полінома другого ступеня. Крім того, у відповідній таблиці 4.2 є сумнівне значення для коефіцієнта поліному  $B_1$  (сплав SAC305 без CNT).
6. Є зауваження щодо одиниць вимірювання. Зокрема в таблицях 3.3 та 3.4 значення питомої електропровідності наводяться в різних одиницях.
7. Висновки 1 та 2 до розділу 3 сформульовано не зовсім вдало, оскільки виникає враження, що додавання у сплави до 1 мас. % кобальту або нікелю майже не змінює електропровідність у той час як перевищення вказаного вмісту цих домішок призводить до кардинального зменшення величини  $\sigma$ . Виходячи з наведених у розділі 3 результатів видно, що величина зниження електропровідності майже лінійно залежить від вмісту домішок.
8. Є зауваження щодо формулювання основних результатів та висновків (стор. 136): У першому абзаці вказано, що крім різного виду експериментальних досліджень проводились і дослідження механічних властивостей. Таке твердження є не зовсім коректним, оскільки про результати досліджень механічних властивостей є інформація лише у літературному огляді.
9. Висновок 9 (стор. 136) є зайвим, оскільки відображає не конкретні результати досліджень, а зайвий раз вказує на актуальність проведених досліджень.

**Відсутність порушень академічної доброчесності.** Порушень академічної доброчесності не зафіксовано при розгляді дисертації та наукових публікацій Ткач О.Р.

**Загальний висновок та оцінка дисертації.** Загалом наведені зауваження не знижують високий науковий рівень роботи і не заперечують той факт, що дисертаційна робота Ткач О.Р. є самостійною і завершеною науковою працею. Зауваження є дискусійними і спрямовані швидше на окреслення шляхів подальших досліджень, доцільність продовження яких не викликає сумніву. Дисертація виконана на належному теоретико-методологічному рівні, тема є

актуальною, виклад матеріалу логічний і послідовний. Отримані результати вирішують важливу наукову проблему і мають широке практичне застосування в різних галузях промисловості. Основні результати 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 автор 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 кафедри загальної та прикладної фізики

Запорізького національного університету

О.В. Смоляков