



ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Безпальчука Володимира Миколайовича «Мультимасштабне моделювання фазоутворення в бінарних наносистемах із ГЦК структурою», подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук із спеціальності 01.04.07 — фізика твердого тіла

Послідовність історичних епох корелює з еволюцією пізнання людством природи та відкриття її законів від макро- до мікро- й наносвіту — світу наноматеріалів і нанотехнологій. Саме з використанням нанорозмірних матеріалів і пов'язаний розвиток різних галузей науки (фізики, хімії, матеріалознавства тощо) останні десятиріччя. Традиційні методи математичної фізики на основі (напів)феноменологічних рівнянь є не завжди адекватними. З іншого боку, моделювання процесів (зокрема, фазових перетворень і реакційної дифузії) у нанорозмірних системах, що складаються з кількох сотень чи навіть тисяч атомів, потребує менше комп'ютерних потужностей та розрахункових часів. У цьому контексті симуляція реальних фізичних процесів в сучасних функціональних (нано)матеріалах вимагає врахування ієрархії характерних часів. Саме в останньому й полягає ідея мультимасштабності у моделюванні, застосованому в дисертаційній роботі Володимира Миколайовича Безпальчука. Застосовуючи відому ідеологію та запропонувавши альтернативну, він застосовує, перш за все, методи комп'ютерного моделювання до паразі технологічно важливих ГЦК-сплавів (стопів): жароміцного Ni_3Al та магнітного $FePt$.

Актуальність питань, що розглядаються в дисертації, не викликає сумнівів, адже окрім самої ідеї мультимасштабності в роботі детально аналізуються окремі його рівні. Такий підхід дисертанта до своїх досліджень слугуватиме кроком для подальшого стимулювання ідей мультимасштабності задля опису й прогнозу фізичних властивостей і характеристик функціональних матеріалів мікроелектроніки й не лише.

Виконане (за керівництва професора А. М. Гусака та доцента О. О. Богатирьова) дисертаційне дослідження пана В. М. Безпальчука відповідає основним напрямкам наукової діяльності кафедри фізики Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького.

Задля розв'язання поставлених завдань у дисертаційній роботі здобувача було одержано ряд нових результатів. Зокрема, маю зазначити наступні, *найбільш важливі (й цікаві, з моєї точки зору)*.

I. Застосовуючи комп'ютерне моделювання, на прикладі тонкоплівкової системи $Ni-Al$, здобувач підтвердив, що характеристики підкладки (підложжя) суттєво впливають не лише на параметри напиленої на неї (нього) плівки, а й на процес фазоутворення: його механізми та еволюцію системи.

II. Застосований здобувачем до моделювання кінетики дифузійних процесів (із вакансійним механізмом дифузії в наближенні квазістаціонарності підсистеми вакансій) модифікований стохастичний кінетичний середньопольовий метод сприяв суттєвому зменшенню часу симуляцій (через збільшення кроку по часу), а додавання шуму частот у кінетичні рівняння середнього поля дозволило коректно промоделювати фазові перетворення 1-роду та передбачити й описати нові явища. Цікаво, що зменшення розмірів пано-частинки зменшує величину параметра далекого порядку в області упорядкування, мало впливаючи на величину температури фазового перетворення типу лад-безлад.

III. Застосовуючи стохастичний кінетичний метод середнього поля для одночасного визначення кінетики дифузії мічених атомів і впорядкування в структурах типу $L1_2$ і $L1_0$, дисертант прогнозує суперпозицію двох часів релаксації при впорядкуванні структури $L1_2$ - Ni_3Al за вакансійним механізмом, вищий коефіцієнт дифузії мічених атомів та нижчу енергію активації у атомів більшості, а також анізотропію дифузії мічених атомів у структурі $L1_0$ -FePt.

Дисертацію структуровано із вступу, п'яти розділів, висновків, а також списку використаних джерел зі 144 найменуваннями.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання дослідження, представлено методи, об'єкт і предмет дослідження, зазначено наукову новизну й практичне значення одержаних результатів, наведено інформацію про їх апробацію та публікації, описано структуру й об'єм дисертації.

У першому розділі оглянуто сучасні методи мультимасштабного моделювання, експериментальні методи нанесення покриттів й утворення мультишарових фолій, уявлення про кінетику фазових перетворень, роль нерівноважних вакансій при моделюванні процесів взаємної та реакційної дифузії. З першого розділу впливає постановка завдань дослідження та його мета (що зазначено у вступі).

В наступному, другому розділі дисертації моделюється фазоутворення за послідовного напилення (напорошення) наноплівки Ni/Al .

Щодо цього розділу є такі зауваження.

(1) При напиленні (напорошенні) як Ni на Al , так і навпаки, Al на Ni , розглядався випадок ідеальної (бездефектної) підкладки (підложжя). Точкові (наприклад, Френкеля або Шотткі) або/і лінійні (наприклад, типові для плівок атомні східці та тераси, границі зерен тощо) дефекти у вихідному стані підкладки й ті, що з'являються під час напилення (напорошення) на неї, можуть істотно вплинути на кінетику фазоутворення, зокрема на її початковій стадії, при утворенні лише першої фази, яка й розглядається у розділі.

(2) Корисно було б зіставити (й навести в дисертації) прогнозоване моделюванням утворення кубічних і гексагональних фаз або аморфних (чи рідких) фаз $Ni-Al$ (зокрема, й фази $B2$) за температур 290 K і 950 K з даними експериментальної фазової діаграми для $Ni-Al$.

У третьому розділі викладено основи стохастичної кінетичної моделі середнього поля з модифікацією для дифузії мічених атомів за вакансійним механізмом та із введенням шуму частот стрибків задля розширення можливостей методу, зокрема, для опису фазових переходів 1-го роду.

Мої зауваження до третього розділу наступні.

(3) На стор. 53 автор дисертації посилається на А. Хачатуряна та його послідовників в контексті їх розвитку середньопольового підходу. Проте, як на мене, варто було би послатися не лише на книжку А. Хачатуряна [97] та його (з колегою) статтю [102] про мартенситні (бездифузійні) перетворення, а й на конкретні статті, де вводився Ланжевеновий шум для опису концентраційних і структурних флуктуацій у кінетичній моделі утворення впорядкованої фази типу $L1_2$ із невпорядкованого ГЦК твердого розчину: [Y. Wang, D. Banerjee, C. C. Su, A. G. Khachaturyan, Field kinetic model and computer simulation of precipitation of $L1_2$ ordered intermetallics from f.c.c. solid solution, Acta Materialia, vol. 46, pp. 2983–

3001 (1988)]; [G. Rubin, A. G. Khachatryan, Three-dimensional model of precipitation of ordered intermetallics, *Acta Materialia*, vol. 47, pp. 1995–2002 (1999)]. По-перше, це спонукало б автора дисертації пояснити читачеві чому введені у зазначених вище роботах концентраційний і структурний шуми (з урахуванням флуктуаційно-дисипативної теореми) не призводили до великих змін концентрацій із-за чого ним (дисертантом) і вводився шум причини зміни концентрації, а не останньої. По-друге, це би ще більше підвищило вагомість та переконливість твердження про те, що саме дисертант вперше застосував середньопольовий підхід до вакансійного механізму дифузії. Адже використані Хачатуряном зі співавторами рівняння Онсагерового типу можна застосовувати й для опису релаксаційної дифузії не лише за обмінним (кільцевим), а й за іншим (зокрема, вакансійним) дифузійним механізмом, оскільки вони є напівфеноменологічними й не відображають конкретний механізм мікродифузії. Розгляд будь-якого дифузійного механізму не потребує зміни їх вигляду: його врахування буде зводитися лише до розкриття змісту Онсагерових кінетичних коефіцієнтів, тобто встановлення зв'язку між ними й мікроскопічними характеристиками системи та зовнішніми термодинамічними параметрами (висотами енергетичних бар'єрів для атомних стрибків, температурою тощо).

(4) Цікаво, чи можна виявлене здобувачем зменшення параметра порядку при збільшенні дифузійної асиметрії компонент у наночастинці «компенсувати» еквіатомною стехіометрією?

У *четвертому розділі* запропонований метод застосовується до впорядкування і міграції атомів у ГЦК-структурах $L1_2$ - і $L1_0$ -типу з конкретними парними енергіями міжатомних взаємодій для конкретних систем: Ni–Al та Fe–Pt.

До четвертого розділу у мене такі запитання:

(5) Який фізичний зміст того, що графік релаксації упорядкування фітується двоєкспоненціальною функцією з двома часами релаксації? Як залежить кількість часів релаксації, що (можливо) свідчать про кількість «сценаріїв» («паралельних» процесів, що перебігають одночасно при релаксаційній кінетиці), від рухливості компонентів?

(6) Чи призвело б до нових (кількісних і/або якісних) результатів (а можливо й висновків) врахування міжатомних взаємодій не лише в 1-ій координаційній сфері ГЦК-гратниці Ni–Al, а й у 2-ій, 3-ій і т.д. аж до повного врахування взаємодій у всіх сферах (наприклад, шляхом переходу в аналітичних виразах до Фур'є-компоненти енергії змішання, що визначається хвильовим надструктурним вектором оберненого простору), а також врахування магнітних властивостей Fe–Pt? Чи може застосування моделі міжатомних взаємодій лише найближчих сусідів або/та неврахування обмінної взаємодії слугувати ще однією (окрім наведеної в дисертації) з причин невідповідності одержаних моделюванням результатів з експериментальними [125, 126] щодо енергій активації самодифузії Fe вздовж паралельного і перпендикулярного до моноатомних шарів у Fe–Pt напрямків?

Заслужує уваги й останній *п'ятий розділ* за його актуальність в контексті практичного застосування прогнозованих результатів для матеріалів, що наразі використовуються під час лютування. У цьому розділі здобувач намагався встановити кореляцію між морфологією і послідовністю фазоутворення та температурним профілем екзотермічних твердотільних реакцій. Й таку кореляцію було встановлено порівнянням чотирьох

феноменологічних моделей порядку фазоутворення при екзотермічній реакції: різні послідовності формування фази та різна морфологія реакційної зони спричинили різну температурно-часову залежність (принаймні, у зведених формі).

(7) Слід лише *зауважити*, що застосована в останньому розділі модель обмежується лише на гомогенну екзотермічну реакцію, перебіг якої є рівномірним вздовж всіх напрямків контакту між фоліями, а використані рівняння (швидкості) росту нової фази, типу (5.2), (5.3), (5.58), (5.59), справедливі лише для далеких часів процесу з параболічним законом росту.

(8) Моє останнє *зауваження* стосується всіх розділів. У дисертації зустрічаються русизми: українською мовою фізичної лексики (відповідно до так званого «харківського» правопису [Правописний словник: Близько 40000 сл. / Г. К. Голоскевич (13-е вид.). — Київ: Унів. вид-во Пульсари, 2006. — 464 с.; Українсько-англійсько-німецько-російський словник фізичної лексики: Біля 30000 лексем / В. Козирський, В. Шендеровський. — Київ: Видавництво «Рада», 1996. — 934 с.]) слід писати не «решітка», а «ґратка» (а краще «ґратниця») як дисертант і пише місцями; не «фольга», а «фолія»; не «приій», а «люта» або «лютець»; не «паяння», а «лютування»; не «приведена температура», а «зведена температура»; не «сплав», а «стоп»; не «напилення», а «напорошення» тощо.

Проте, усі наведені вище зауваження й запитання мають швидше характер побажань на майбутнє й не можуть знизити загальної достатньо високої оцінки дисертації пана В. М. Безпальчука. Здобувач виявив наукову ерудицію, отримавши низку *оригінальних* результатів.

Вірогідність наукових результатів не викликає сумнівів, оскільки є забезпеченою ретельним аналізом з використанням адекватних методів і чисельних оцінювань, які виконав дисертант, а також підтверджується задовільним узгодженням в цілому функціональних залежностей, що впливають із розрахункових формул, з доступними в літературі теоретичними відомостями. Наближення, які застосовано в дисертації В. М. Безпальчука, здаються мені цілком фізичними і забезпечують достатню *обґрунтованість* сформульованих наукових положень і висновків.

Одержані результати носять не лише прогностичний характер (як то прогнозована переорієнтація порядку в приповерхневих шарах однієї з фаз), але й можуть слугувати для оптимізації технології виготовлення мультишарових фолій, а розвинений в дисертації стохастичний кінетичний середньопольовий метод може бути застосовним у багатьох модельних розрахунках процесів реакцій та фазових перетворень, потребуючи менших комп'ютерних потужностей і розрахункових часів.

Дисертацію побудовано логічно, написано ясною, науковою українською мовою, й оформлено (структуровано) відповідно до вимог ДАК МОН України щодо дисертацій.

За матеріалами дисертації опубліковано 15 робіт, з яких 8 — у рецензованих фахових наукових виданнях України (які рекомендовано МОН України до публікації матеріалів дисертацій, а три з яких ще й індексуються у науковій базі даних Scopus), 1 — в іноземному виданні (яке індексуються у базах даних Scopus та Web of Science) та 6 — у вигляді тез у збірниках праць Міжнародних наукових конференцій.

Автореферат дисертації, а також опубліковані праці цілком і вірно відображають зміст і основні положення дисертації.

ВИСНОВОК

Дисертаційна робота пана В. М. Безпальчука є помітним кроком у вивченні процесів фазоутворення в бінарних (нано)системах, являє собою самостійне, завершене в цілому (в межах поставленої задачі) дослідження.

За актуальністю теми, науковим рівнем, об'ємом, новизною та значенням одержаних результатів дисертація «Мультимасштабне моделювання фазоутворення в бінарних наносистемах із ГЦК структурою» задовольняє критеріям ДАК МОН України щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата наук, а саме, пп. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. №567 із змінами (окрім п. 3), що внесені до постанов Кабміну України, затвердженими постановою Кабміну України від 12.09.2011 р. № 955). Тому я вважаю, що автор дисертації, Володимир Миколайович Безпальчук, є сформованим дослідником і, безсумнівно, *заслуговує* на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук із спеціальності 01.04.07 — фізика твердого тіла.

Провідний науковий співробітник
відділу теорії металічного стану
Інституту металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник



Т. М. Радченко

Підпис Т. М. Радченка засвідчую.
Учений секретар Інституту металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
кандидат фізико-математичних наук



Є. В. Кочелаб