

## ВІДГУК

офіційного опонента про дисертаційну роботу **Безпальчука В. М.** «Мультимасштабне моделювання фазоутворення в бінарних наносистемах із ГЦК структурою», що подана на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

### 1. Актуальність теми.

Розвиток сучасних наукоємких технологій багато в чому засновано на використанні наноструктурованих композицій. З переходом в область нанорозмірних матеріалів, коли, завдяки розмірного чиннику, відкриваються можливості створення приладів, які працюють на принципах квантової механіки, особлива увага приділяється вивченню функціональних наноматеріалів, вчасності плівок, з метою можливого використання їх у найближчих практичних додатках. Для отримання наноматеріалів з необхідними властивостями потрібні знання фізичних механізмів і закономірностей формування їх фазового складу і структури. Це визначає актуальність, як з точки зору фундаментальної, так і прикладної науки цієї дисертаційної роботи, присвяченій встановленню механізмів формування структури і властивостей плівок. Так як методи математичної фізики, що базуються на феноменологічних рівняннях дифузії, теплопровідності, механіки суцільних середовищ, теорії пружності не завжди можуть бути застосовані, важливу роль може грати мультимасштабне моделювання на атомному рівні плівкових матеріалів, зокрема наноматеріалів. У роботі для моделювання фазових перетворень і реакційної дифузії у нанорозмірних системах застосовані рівняння квантової механіки, на основі першопринципних теорій.

### 2. Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що в роботі вперше:

1. Встановлено, що у тонкоплівковій системі Ni-Al порядок фазоутворення при відпаді напилених плівок визначається: а) температурою підкладки в процесі напилення, б) послідовністю напилення, в) орієнтацією підкладки. Зокрема, напилення Ni на холодну підкладку Al надалі в процесі відпаду призводить до утворення неупорядкованого (скоріше за все рідкого) розчину як першої (проміжної) стадії реакційної дифузії. Напилення на гарячу підкладку призводить до утворення упорядкованої фази вже в процесі напилення, яка далі (при подальшому відпаді) стає бар'єрною.

2. Метод КМФ та його модифікація SKMF вперше застосовані до вакансійного механізму дифузії із використанням наближення квазістаціонарності вакансійної підсистеми, що дає можливість суттєво збільшити крок по часу при розрахунку кінетики дифузійних процесів.

3. Додавання шуму частот в кінетичні рівняння середнього поля дозволяє коректно промодельовати фазові перетворення 1-роду в сплаві (які потребують подолання активаційного бар'єру). Врахування шуму дозволяє передбачити і описати наступні нові явища:

- а) «квантова» коалесценція в 1D структурі на завершальній стадії спінодального розпаду в нанодротинці;
- б) розповсюдження фронту переорієнтації структури  $L1_0$  із вільної поверхні в середину зразка;
- в) наявність порогового значення шуму, нижче якого розпад із виділенням упорядкованої фази у скінченному нанооб'ємі не відбувається.

4. Зменшення розмірів наночастинки суттєво зменшує величину параметру порядку в області упорядкування, хоч і мало впливає на величину критичної температури.

5. Вперше метод SKMF застосовано для одночасного визначення кінетики дифузії мічених атомів і впорядкування в структурах типу  $L1_2$  і  $L1_0$ , при цьому прогнозується:

- а) суперпозиція двох часів релаксації при впорядкуванні структури  $L1_2$  за вакансійним механізмом;
- б) вищий коефіцієнт дифузії мічених атомів та нижча енергія активації у атомів більшості;
- в) анізотропія дифузії мічених атомів в структурі  $L1_0$ .

**3. Достовірність і надійність отриманих і дисертаційній роботі наукових результатів і практичних рекомендацій** визначається і підтверджується хорошим збігом з результатами відомих в науковій літературі експериментальних робіт і багато в чому пояснює їх. 15 наукових статей відображають основні результати дисертаційної роботи і пройшли експертизу в таких авторитетних журналах по фізиці твердого тіла як Computer Physics Communications, Металофізика і новітні технології, Cherkasy University bulletin: Physical and mathematical sciences, Вісник Черкаського університету. Серія “Прикладна математика. Інформатика”, Proc. of the International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT-2014), Proc. of the International Conference “Smart functional materials for shaping our future” (SMART-2014), Proc. of the 12<sup>th</sup> International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2016). **Апробація матеріалів дисертації.** Основні результати досліджень, які викладені в дисертаційній роботі, були представлені на міжнародних наукових конференціях:

1. П міжнародній науково-практичній конференції “Інформаційні технології в освіті, науці і техніці” (ІТОНТ-2014), Черкаси, Україна, 24-26 квітня, 2014;
2. International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT-2014), Muenster, Germany, 17-22 August, 2014;
3. International Conference “Smart functional materials for shaping our future” (SMART-2014), Debrecen, Hungary, 19-20 September, 2014;
4. Міжнародній конференції “Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем” присвяченої 70-річчю від дня заснування ІМФ ім. Г. В. Курдомова НАН України, Київ, Україна, 25-27 травня, 2016;
5. 12th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (DSL-2016), 26-30 June, 2016, Split, Croatia;
6. International Conference on Diffusion in Materials (DIMAT-2017), Haifa, Israel, 7-12 May, 2017.

**Публікації.** Результати дисертаційної роботи опубліковані в 15 роботах, з них: 9 статей в періодичних виданнях, рекомендованих МОН України до публікації матеріалів дисертації, у міжнародних журналах та у вигляді 6 тез у збірниках праць міжнародних наукових конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел, що складається із 144 найменувань. Повний обсяг роботи становить 151 сторінку друкованого тексту, що містить 64 рисунки та 1 таблицю. Дисертація Безпальчука В. М. добре оформлена, характеризується доступністю викладення, внутрішньою цілісністю і системністю підходу.

### **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, вибір об’єкту та предмету досліджень, сформульовані мета і завдання досліджень, її наукова новизна і практичне значення отриманих результатів; приведена інформація по апробації наукових результатів і особистого внеску автора, кількості публікацій, структури та обсягу дисертації.

У **першому розділі** зроблений огляд сучасних методів на різних рівнях мультимасштабного моделювання, огляд експериментальних методів нанесення покриттів та утворення мультишарових фольг, огляд сучасних уявлень про кінетику фазових перетворень у системах, огляд робіт із моделювання ролі нерівноважних вакансій у процесах взаємної і реакційної дифузії.

У **другому розділі** розглянуто залежність структури та інших параметрів осаджених плівок від характеристик осадження (температура підкладки, швидкість осадження, орієнтація підкладки, послідовність осадження). Характер взаємодії між плівками мультишарової фольги, наприклад, у процесі СВС кардинально залежить від способу утворення та умов їх зберігання. Для з'ясування причин вказаних ефектів необхідно було 1) – зрозуміти, як умови напilenня впливають на структуру плівок, 2) – як отримана структура плівок впливає на кінетику та послідовність фазоутворення при відпалюванні плівок. Ці питання природнім чином постали в зв'язку із інформацією від експериментаторів, які стверджують, що плівки різних виробників мають зовсім різні властивості.

Для дослідження початкової стадії процесу використано результати «нульового поверху» мультимасштабного моделювання у вигляді ЕАМ потенціалу Ю. Мішина для системи Ni/Al. Цей потенціал застосовується для методу МД («перший поверх»), яким описані процеси напilenня мультишарових фольг Ni/Al та початкові стадії реакції у цих фольгах. Перевірено, як впливає стан підкладки і умови напilenня на процес фазоутворення під час напilenня і при здійсненні подальшого відпалу.

Моделювання відбувалось у два режими: режим 1 – атоми «напильовались» на готову підкладку з ГЦК структурою (з густиною напilenня  $3.33 \times 10^9$  атомів/( $\text{nm}^2 \cdot \text{c}$ )) з температурою 950K або 290K, режим 2 – весь зразок «відпалювався» при температурі 950K.

Першою умовою режиму напilenня, яка розглядалась, була температура підкладки. Якщо на стадії напilenня температура підкладки була високою (950K), то під час наступного відпалу в зоні контакту утворювалась ОЦК фаза NiAl. Якщо на стадії напilenня температура підкладки була низькою (290K), то під час наступного відпалу в зоні контакту утворювалась неупорядкована фаза.

При зміні густини напilenня до  $1.6 \times 10^9$  атомів/( $\text{nm}^2 \cdot \text{c}$ ) і повторення модельних експериментів, отримані результати були практично такими ж: утворення ОЦК фази NiAl при напilenні на гарячу підкладку і неупорядкованої фази при напilenні на холодну. Тому друга умова напilenня (густина потоку напilenня) за вибраних автором значень практично не вплинула на кінцевий стан системи.

Далі було змінено орієнтацію підкладки з початкової (001) на (111) і повторено моделювання. Результати виявились якісно схожими, але зони ОЦК фази і неупорядкованої фази на контакті помітно розширились, що пов'язано із нерівністю (дефектністю) поверхні підкладки з орієнтацією (111). При напilenні Ni на Al значний ступінь перемішування досягався в самому процесі напilenня за рахунок сурфактантного ефекту: оскільки Al легкоплавкий і має менший поверхневий натяг, то атоми Al намагаються розміститись на поверхні.

У **третьому розділі** викладаються основи нового методу SKMF, його модифікацію для дифузії мічених атомів та вакансійного механізму, приклади застосування до спінодального розпаду у наночастинках та нуклеації.

Основною ідеєю кінетичної моделі середньопольового наближення є опис вузла кристалічної решітки одночасно, як окремого атома і як окремої комірки об'ємом в один

атом. Вузлу можуть приписуватись певні макроскопічні параметри (у даному випадку концентрація). Основним поняттям моделі є «сірий вузол» («сірий атом») – вузол, концентрація в якому знаходиться в межах від 0 до 1.

У подальшій роботі для методу SKMF були зроблені ряд модифікацій: 1) введення вакансійного механізму дифузії, 2) введення можливості дифузії мічених атомів, 3) введення можливості застосування до систем з відкритими граничними умовами.

Новий метод був застосований до розпаду в квазіодновимірній дротині, в результаті було помічено стрибкоподібні події попарної коалесценції.

Даний кінетичний метод порівнювався з аналітичною моделлю регулярного розчину - перевірявся купол розпаду бінодалі методом дифузійних пар із обмеженою розчинністю для ряду температур. Чисельні результати при цьому співпали з точністю  $\varepsilon=1e-5$ . Також метод був порівняний на прикладі спінодального розпаду в наночастинці із Кінетичним методом Монте-Карло. Модифікацію методу на вакансійний механізм дифузії було застосовано до моделювання спінодального розпаду двокомпонентної системи з різною рухливістю компонентів. У результаті було отримано залежність характерної довжини неоднорідності системи та девіації (як характеристики ступеню розпаду компонентів) від часу.

Одна з основних ідей полягає в тому, що найбільш цікавий розмірний ефект може бути у системах із великою дифузійною асиметрією. Різниця парних енергій двох компонентів (А і В) неминуче призводить до сегрегації одного з них на вільній поверхні. Якщо частинка дійсно нанорозмірів, то навіть поверхневої сегрегації досить, щоб суттєво змінювати концентрацію всередині наночастинки. Ця концентрація починає відрізнятись від стехіометричної, що може призвести до одного з двох ефектів: 1) зменшення ступеня порядку, 2) преципітації сусідньої по концентрації фази. Наприклад, якщо в наночастинці з середньою стехіометрією АВ, сегрегує на поверхню компонент В, концентрація А в середині зростає.

Показано, що зменшення розмірів наночастинки (у межах вибраних модельних зразків) суттєво зменшує величину локального параметру порядку. Параметр порядку залежить від дифузійної асиметрії, його значення зменшується зі збільшенням асиметрії за рахунок сегрегації в зразку. Це дуже добре збігається з експериментальними результатами формування впорядкованої фази  $L1_0 - FePt$  і  $L1_0 - FePd$  в панорозмірних шлівках  $FePt$  і  $FePd$ . Сегрегація легкоплавкого компоненту на вільних межах збільшує концентрацію тугоплавкого компоненту в середині частинки, при цьому, величина порядку автоматично виявляється менше, ніж у стехіометричному випадку.

У **четвертому розділі** досліджується застосування нового методу до впорядкування і міграції атомів у ГЦК структурах  $L1_0$  і  $L1_2$  з конкретними парними енергіями взаємодії, підібраними раніше для систем  $Ni-Al$  і  $Fe-Pt$  шляхом порівняння моделювання методом КМК з експериментом. Результати моделювання порівнюються, з одного боку, із результатами методу Кінетичного Монте-Карло, а з іншого боку – з експериментальними даними для вибраних систем.

Комп'ютерна модель дифузії мічених атомів була використана у дослідженні анізотропії дифузії в системі  $FePt$  з  $L1_0$  структурою. Самодифузія в паралельному напрямку виявилась більшою за самодифузію в перпендикулярному напрямку (для заданих параметрів, відношення було близьке до 3, але звичайно, воно може змінюватись із температурою). Дифузія Pt завжди отримувалась більшою за дифузію Fe, для заданих параметрів в 3.5–5 разів, що відповідає експериментальним даним. При цьому енергія активації для випадку паралельного напрямку дифузії (швидшої) виявилась нижчою, ніж

у випадку перпендикулярного напрямку для обох компонентів, що в дечому вже розходиться з експериментальними даними. Автором показано, що однією з причин цього може бути тетрагональність структури  $L1_0$ , через яку міжатомні відстані, у напрямку перпендикулярному до площин АВ є коротшими. Це означає, що для всіх стрибків у паралельному напрямку “вікно” у конфігурації сідлової точки є вужчим, ніж для стрибків у перпендикулярному напрямку. І тому, енергетичний бар'єр у паралельному напрямку в реальному сплаві стає вищим.

У п'ятому розділі використовується феноменологічна схема опису дифузії для випадку дифузії з упорядкуванням в адиабатних умовах. В цьому розділі шукаються відповіді на два практичних питання: 1) чи можна підібрати режим спалювання фольги Ni/Al так, щоб виділеного тепла вистачило на розплавлення припою (для утворення з'єднання), але щоб при цьому розігрів оточуючих частин був мінімальним, 2) друге питання – засноване на можливостях, які відкриваються в зв'язку зі створенням черкаською групою фізиків приладу для вимірювання характеристик СВС в процесі згорання, зокрема цим приладом можна вимірювати деталі температурного профілю у фронті СВС реакції. Основне питання – чи можна по формі вимірюваного температурного профілю визначити режим фазоутворення процесу СВС. Автор показав, що різні послідовності формування фази і різна морфологія реакційної зони відповідають різній температурно-часовій залежності в безрозмірній формі. Очевидно, що такий же висновок можна прогнозувати для екзотермічної реакції в неоднорідному СВС режимі. Таким чином, побудова температурного профілю при СВС реакції може бути використана для визначення послідовності утворення фаз в процесі СВС.

#### **По дисертаційній роботі необхідно зробити наступні зауваження.**

1. Автор вивчає процеси фазоутворення при і після напилення нікелю на алюміній або алюмінію на нікель. Однак у реальній ситуації ми завжди маємо певну ступінь окислення. Як це чинник вплине на результати?

2. У п.1 наукової новизни сказано: .. «напилення Ni на холодну підкладку Al надалі в процесі відпалу призводить до утворення неупорядкованого (скоріше за все рідкого) розчину як першої (проміжної) стадії реакційної дифузії ...». Це не суворе викладення наукової новизни, так як не наведено розрахунків, які б показали можливість сформування проміжної фази в рідкому стані, що залежить від розмірного чинника і важливо для «нанорозмірних плівок». Крім того, при дослідженні твердофазних реакцій між нікелем і алюмінієм починаючи з 60-х років Ван Бастеном, Ріком, Ван Лоо та іншими було помічено, що зазвичай першою фазою в такій реакції випикає фаза NiAl<sub>3</sub>. Як це узгодити з результатами дисертанта, згідно яким першою фазою може бути NiAl або взагалі метастабільний рідкий розчин?

3. Досить часто реакцію між залізом і платиною вивчають у присутності інших елементів. Хотілось би знати, що тут може передбачити кінетична середньопольова модель, яку розвиває автор. В дисертації також є незначні граматичні помилки.

Зазначені недоліки не знижують значимість і загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи Безпальчука В. М. Дисертація є закінченою теоретичною роботою, що містить нові науково обґрунтовані результати, які розширюють фізичні уявлення про процеси, що відбуваються при фазоутворенні в бінарних наносистемах. Дисертація добре оформлена. Автореферат відповідає результатам викладеним в дисертації і відбиває суть роботи. За своєю актуальністю, кількості поставлених завдань, обсягу виконаних розрахунків, науковому рівню, ступеня новизни, важливості отриманих результатів і

висновків, дисертаційна робота Безпальчука В. М. «Мультимасштабне моделювання фазоутворення в бінарних наносистемах із ГЦК структурою», відповідає всім вимогам п. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вчених звань» затверджених постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 та ДАК МОН України до дисертації, а її автор, Безпальчук В. М., заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла.

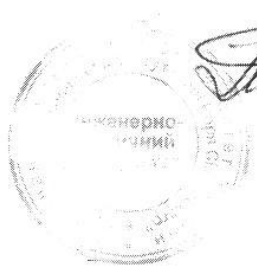
Офіційний опонент

доктор технічних наук

професор кафедри фізики металів

«Національного технічного університету України

імені Ігоря Сікорського»



*Ю.М.Макогон*

Ю.М.Макогон

*Згідно з доповіддю*

*Макогон*

*27.04.2017*