

ВІДЗИВ

офіційного опонента про дисертаційну роботу *Радченка Тараса Михайловича*
«Вплив упорядкування дефектної структури на транспортні властивості змішаних кристалів»,
яку подано на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук
зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла

Дослідження процесів атомного упорядкування, фазових перетворень, умов стабільності фаз набувають особливого значення у високотехнологічних процесах дифузійного зварювання, вирощуванні нанооб'єктів, при впливі на дифузійний процес зовнішніх чинників (температури, тиску, електричного струму тощо). На сьогодні існують різні підходи до опису упорядкованих станів і процесів впорядкування кристалічних структур: аналітичний підхід, континуальні методи з елементами чисельної обробки, атомістичні методи моделювання. Якщо останній підхід з дискретизацією на атомному рівні є надзвичайно трудомістким, але прозорим щодо наближень фізичної моделі, то теоретичний опис дозволяє урахувати дальній порядок, просторовий розподіл дефектів, однак веде до досить жорстких обмежень фізичної кінетики. Тож не дивно, що проблемам упорядкування у сплавах приділяється надзвичайно велика увага й такі дослідження є актуальними. Тому дисертаційна робота Радченка Т. М., метою якої є розвиток теорії впорядкування структури кристалів з дефектами різного типу від характеру їх взаємного розташування, є **актуальною**. **Оригінальності** роботі надають:

- 1) обопільне урахування (як автор називає „опосередковуючий механізм”) впливу певного зовнішнього чинника на структурний порядок, а з іншого – вплив останнього на окремі властивості матеріалів;
- 2) аналіз у якості зовнішнього чинника прикладеного ззовні тиску (на відміну від традиційного дослідження впливу температури) та спроба пояснення природи процесів у внутрішньому ядрі Землі;
- 3) урахування далекодіючої міжатомної взаємодії;
- 4) конкретизація модельних обрахунків для структур ГЦК- $L1_2$ та ГЦУ- $D0_{19}$ на основі щільнопакованих тривимірних ґраток, а також дефектовмісного графенового шару на основі щільникової двовимірної ґратки, аналіз структурних станів, їх перетворення та відповідні фізичні властивості твердих розчинів, які є об'єктами дослідження у дисертації;
- 5) використання оригінальних авторських програм для розрахунків, що завжди дозволяє коректніше враховувати модельні припущення у порівнянні з універсальними пакетами математичної обробки.

Результати є теоретично **обґрунтованими** коректним вибором положень статистично-термодинамічних і кінетичних моделей та вибором валідних методів розрахунків. Кореляція

теоретичних результатів, отриманих дисертантом, з експериментальними роботами останніх кількох років (закінчуючи цьогорічною роботою з виявлення і дослідження впорядкованої надструктури точкових дефектів на поверхні графену) свідчать про **достовірність** результатів, винесених на захист.

Дисертація структурована класичним чином: вступ, шість розділів, основні результати і висновки, 2 додатки та список використаних джерел (із 405 найменувань). Загалом виклад матеріалу дисертації структурований, логічно зв'язаний і послідовний, має достатню кількість ілюстративного матеріалу, простежуються взаємозв'язки між розділами. Дисертацію написано оригінальною (наразі ще нетиповою для багатьох) науковою українською мовою за «харківським правописом», оформлено (структуровано) відповідно до вимог ДАК МОН України щодо дисертацій.

У *вступі* здобувач обґрунтовує актуальність дисертаційної теми, приводить зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами, визначає мету, об'єкт і предмет дослідження та його завдання, які обумовили вибір методів дослідження. Наукову новизну отриманих результатів дисертант відобразив у вперше сформульованих на їх основі висновках і наукових положеннях, які винесено на захист. Зазначено також практичну цінність дисертаційних результатів і вказано особистий внесок у них здобувача.

Розділ 1 дисертації містить літературні дані щодо кристалічних тривимірних структур за високих тисків і температур (на прикладі чистого Fe та сплаву Fe–Ni), а також двовимірної ґратки графену зі структурними (точковими та лінійними) дефектами.

У *Розділі 2*, який присвячено впорядкуванню щільно упакованих (ГЦК і ГЦУ) сплавів, зазначу наступні, найцікавіші з моєї точки зору, результати дисертанта:

- 1) послідовно виведено одночастинкові ймовірнісні функції розподілу атомів у надструктурі типу $D0_{19}$ на основі ГЦУ ґратки, що дозволило позбутися наявної у літературі неоднозначності щодо їх вигляду;
- 2) чисельно оцінено параметри міжатомних взаємодій для сплаву Ti–Al у моделях із неврахуванням та врахуванням залежності енергій парних міжатомних взаємодій від температури;
- 3) для обох моделей побудовано криві часової еволюції (над)структурного параметра далекого порядку типу $D0_{19}$ чи $L1_2$ при різних концентраціях і температурах. Включення температурної залежності енергій міжатомних взаємодій пришвидшує релаксацію параметра дальнього порядку та послаблює вплив температури на неї.

До *Розділу 2* є зауваження. Одним із оригінальних результатів є висновок, що початкове значення параметру порядку в околі переходу лад/безлад впливає на кінетику релаксації системи і, як результат, на кінцеве (рівноважне) значення параметра далекого порядку.

- 2.1. По перше, цей висновок справедливий лише у певному інтервалі макропараметрів, коли залежність вільної енергії від параметру порядку є немонотонною і має два мінімуми, що відповідають упорядкованій і неупорядкованій фазам. При цьому кінцевий стан системи однозначно визначається початковим положенням параметру порядку системи відносно певного критичного значення, яке відповідає максимуму залежності вільної енергії. На думку опонента, для повноти опису автору доцільно було б встановити функціональну залежність критичного значення параметра порядку від певного макропараметра (тиску чи температури) через пошук екстремума, що відповідає максимуму залежності вільної енергії від параметра порядку.
- 2.2. По друге, використаний у моделях підхід є суто детерміністичним і коректно описує фазове перетворення лад/безлад за умови, що впливом флуктуацій на кінетику релаксації параметру порядку системи можна знехтувати. Однак, вплив флуктуацій є вирішальним для значень параметру порядку близьких до критичного, коли флуктуації є визначальними для вибору шляху релаксації системи до упорядкованого чи неупорядкованого стану.

У *Розділі 3* розглядається вплив тиску на розподіл і перерозподіл атомів у щільно упакованих (ГЦК- і ГЦУ-) сплавах, причому до уваги приймаються дві моделі: слабкої та суттєвої залежності об'єму сплаву від параметра дальнього порядку. Найцікавішими мені видаються результати про можливість двох точок фазового переходу типу порядок-безпорядок, а також можливість тиску «компенсувати» підвищення температури таким чином, що у процесі релаксації параметр далекого порядку буде не лише не добігати нуля, а й взагалі не зменшиться. Однак обох цих результатів стосується пересторога, яку можна вважати зауваженням до фізичної моделі, що має кінетичні обмеження, оскільки не дозволяє врахувати термодинамічну конкуренцію (зауваження 3.1).

Цікавою є спроба пояснення землетрусів як наслідку зміни об'єму у сплаві Fe-Ni при фазових переходах зі стрибкоподібною зміною параметра порядку. Щоправда для порівняння з експериментальними залежностями використовується модель зі слабкою залежністю об'єму сплаву від параметра дальнього порядку.

Зауваження до Розділу 3.

- 3.1. У роботі отримано режими появи двох точок фазового перетворення лад/безлад для залежності параметра дальнього порядку від тиску та температури. При цьому автор обмежується аналізом можливості фазового переходу лад/безлад для лише єдиної кристалічної структури, тоді як в залежності від макропараметрів (складу, тиску, температури) рівноважною може бути інша кристалічна структура чи фаза або ж двофазний стан системи. Зокрема, для досліджуваного у роботі сплаву Fe-Ni на фазовій діаграмі присутні фази з ГЦК та ГЦП кристалічними структурами, а також їх двофазна область (рис. 1.2).

3.2. У дисертації необґрунтовано чому для порівняння розрахункових результатів з експериментом автор використав саме слабку залежність об'єму сплаву від параметра порядку й складу.

Розділ 4 присвячено статистично-термодинамічному, симетрійному та кінетичному підходам до передбачення можливих впорядкованих розподілів атомів заміщення і впровадження на вузлах і міжвузловинах ґратки графену. Найцікавішими мені видаються результати про те, що лише далекосяжні взаємодії можуть спричинити утворення надструктур та стабілізувати їх, якщо в них лише деякі домішкові атоми є найближчими сусідами. Привертає увагу також результат про немонотонність кінетики параметрів порядку, що спричинюється наявністю двох підґраток у ґратці графену, а точніше конкуренцією взаємодій атомів з однієї та різних підґраток.

Питання до Розділу 4. Чи не зумовлена необхідність урахування далекосяжних взаємодій «рихлою» структуру домішок (набагато більшим періодом ґратки домішок порівняно з періодом вуглецевої ґратки)?

Зауваження до Розділу 4.

4.1. Враховуючи кінетичний характер процесу упорядкування, варто було б взяти до уваги ще й можливість системою самій обирати тип надструктури серед кількох можливих варіантів за певних (фіксованих) значень енергій взаємодії атомів, а не розглядати енергетичну вигідність чи невідповідність лише конкретної надструктури за конкретних значень енергій взаємодії.

У *Розділі 5* розглядається електронний (а не дифузійний, як у попередніх розділах) транспорт, зокрема, вплив на нього просторових конфігурацій точкових дефектів у (на) графені. Найвагомішими на мою думку є такі результати:

- 1) заборонена зона в електронному енергетичному спектрі графену може відкриватися при впорядкуванні точкових дефектів заміщення чи адсорбційних дефектів, якщо останні розташовані над вузлами ґратки графену, проявляючи себе як атоми заміщення;
- 2) кореляція й далеке упорядкування розсіювальних центрів не впливають на провідність графену за будь-якого короткодіючого чи далекодіючого, слабого чи сильного знакозмінного потенціалу розсіювання; натомість при знакосталому потенціалі кореляція та далекий порядок у розташуванні розсіювачів підвищують провідність порівняно з їх випадковим розподілом у кілька (чи десятки) разів для потенціалу з малою (великою) амплітудою та великим (малим) ефективним радіусом дії;
- 3) взаємна кореляція та далеке упорядкування атомів заміщення або адатомів можуть підвищувати електропровідність у кілька чи десятки разів у порівнянні з їх випадковим розподілом; причому ефекти кореляції та впорядкування даються взнаки сильніше (слабше) для тих адатомів, які проявляють себе наче атоми заміщення (впровадження).

До Розділу 5 маю кілька запитань:

- 5.1. Чи суттєво змінить результати урахування ненульової температури та інтегралів перескоку на більш далекі відстані?
- 5.2. Чи можливі розмірні ефекти при визначенні густини електронних станів, коефіцієнту дифузії електронів і електропровідності (чи існує кореляція між вибором розміру зразка графену та вказаними характеристиками)?
- 5.3. Обґрунтуйте вибір однакового розсіювального потенціалу для всіх трьох типів адсорбційних вузлів.

Останній Розділ 6 присвячено впливу орієнтаційної кореляції лінійних дефектів на електронний транспорт у графені з урахуванням випадку одночасної наявності у ньому обох (точкових і лінійних) типів дефектів. Здобувач показав, що в найреалістичнішому випадку наявності як точкових, так і лінійних дефектів у графені можуть виявлятися нові ефекти: ріст електропровідності за орієнтаційної кореляції лінійних дефектів у кілька разів, а при додатковому упорядкуванні точкових дефектів і в сотні разів; збільшення анізотропії електропровідності з підсиленням (або, навпаки, пригніченням) електронно-діркової асиметрії, яку спричиняють точкові дефекти.

До Розділу 6 маю такі зауваження/запитання:

- 6.1. Кореляційний кут для лінійних дефектів, як і радіус кореляції для точкових у попередньому розділі, введено «штучно» («руками»).
- 6.2. Аналізуючи рис. 6.12, автор стверджує, що якщо розсіювальний потенціал точкових дефектів сильний і/або далекодіючий, то їх внесок є домінуючим в електронно-концентраційній залежності й обумовлює її (квазі)лінійність. Натомість за інших потенціалів розсіяння домінантним стає внесок лінійних дефектів, що призводить до сублінійної залежності провідності. Однак на рис. 6.9, *в* і *е* електронно-концентраційна залежність провідності графену з лише точковими дефектами близька до лінійної.

Проте, усі наведені вище зауваження й запитання не зменшують високий рівень виконаних досліджень і не впливають на вагомість одержаних результатів, а швидше слугують перспективами щодо подальших досліджень. Т. М. Радченко виявив наукову ерудицію й одержав низку оригінальних результатів. Вірогідність наукових результатів не викликає сумнівів, оскільки є забезпеченою ретельним аналізом з використанням адекватних методів і чисельних оцінювань, які виконав дисертант. Наближення, застосовані в дисертації, забезпечують достатню обґрунтованість сформульованих наукових положень і висновків.

Одержані результати стимулюють експериментаторів до реалізації впорядкованих конфігурацій домішкових атомів чи адатомів у графені, а також мають прогностичний характер – їх можна використати для керування електротранспортними властивостями графену як матеріалу, який має реальну перспективу замінити кремній у нанoeлектроніці.

За матеріалами дисертації опубліковано 30 статей у рецензованих фахових наукових виданнях України, Росії, Європи та США. Результати дисертації доповідалися на низці конференцій у різних країнах. Автореферат дисертації, а також опубліковані праці цілком і вірно відображають зміст та основні положення дисертації.

ВИСНОВОК

За актуальністю, науковим рівнем, об'ємом, новизною та значенням одержаних результатів дисертація «Вплив упорядкування дефектної структури на транспортні властивості змішаних кристалів» задовольняє критеріям ДАК МОН України щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора наук, а саме, пп. 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. №567. Тому я вважаю, що автор дисертації, Тарас Михайлович Радченко заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент
професор кафедри фізики
Черкаського національного університету
імені Богдана Хмельницького,
доктор фіз.-мат. наук, доцент

Т. В. Запорожець

Підпис Т. В. Запорожець засвідчую.

Проректор з наукової та інноваційної діяльності
Черкаського національного університету
імені Богдана Хмельницького,
доктор історичних наук, професор

С. В. Корновенко

