

ВІДЗИВ

офіційного опонента про дисертацію КОСМІНСЬКОЇ Юлії Олександрівни
«Процеси самоорганізації структурно-морфологічних характеристик
та умов формування мікро- і наносистем»,
яку подано на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук
зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла

Ця дисертаційна робота стосувалася дослідження структуроутворення мікро- та наномасштабних конденсатів на основі металевих (Ag, Al, Cu, Ni, Ti) матеріалів, що вирізняються температурою топлення, леткістю й типом кристалічної ґратниці, та силіцію за умов самоскладання під дією плазми магнетронного розряду на поверхню росту безпосередньо в процесі осадження.

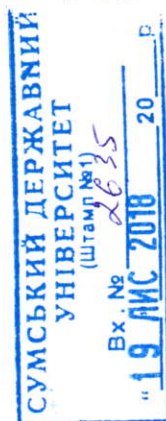
Досліджені в цій роботі об'єкти, — матеріали у вигляді однорідних двовимірних систем наноострівців, тривимірних сіток нанокристалів, шарів із розвинутою поверхнею, високопористих шарів із відкритою або замкненою пористістю та однаковим характером структурних елементів, — є перспективними для можливих застосувань у сенсорній техніці, каталізі, наноплазмоніці, синтезі одновимірних нанооб'єктів, електрохімічних технологіях паливних і сонячних елементів завдяки унікальності їхніх структурно-морфологічних характеристик. На час постановки завдань дослідження для цієї дисертаційної роботи вже була накопичена велика за обсягом сукупність даних щодо можливих механізмів структуроутворення однокомпонентних конденсатів за методами фізичного осадження з газової фази. Однак питання формування структури в білярівноважних умовах, стимульованих плазмою розряду самоорганізованими процесами, залишались відкритими. Водночас при створенні нових функціональних матеріалів все більше значення надають процесам самоорганізації у фізико-хімічних системах, вивчення яких уможливорює зрозуміти умови формування різноманітних структур різних масштабних рівнів.

Суть запропонованої тут методи створення вищезазначених досліджуваних об'єктів за білярівноважних умов полягає у використанні запатентованих за участю здобувачки магнетронних розпорозувачів із порожнистою катодою, у яких ріст мікро- та наноструктур відбувається за безпосереднього впливу плазми, підтримання високочистих вакуумних умов і самоорганізації пересичення осаджуваної речовини із низькими стаціонарними значеннями. Варіюванням потужності розряду, тиску робочого газу, умов осадження з прямих чи зворотніх потоків речовини, температури підкладинки та часу осадження можна формувати широкий ряд структур із вищезгаданими структурно-морфологічними особливостями.

Тому, враховуючи зазначене, дану дисертаційну роботу слід визнати *актуальною* з точки зору фізики твердого тіла і, зокрема, її прикладних аспектів; додаткові показники її актуальності та важливості відзначилися тим, що наукові дослідження здобувачки виконувалися в рамках персонального ґранту Президента України для молодих учених, українсько-німецького проєкту науково-технічного співробітництва та чотирьох держбюджетних тем, а результати дисертаційної роботи знайшли своє застосування у прикладному дослідженні в рамках держбюджетної теми під керівництвом самої здобувачки.

Мета дисертаційної роботи пані Ю. О. Космінської, що рецензується, й ідеї для її досягнення відповідають сучасним напрямам фізики твердого тіла та нанотехнологій. Робота має прийнятний ступінь повноти, поглибленості, логічності та конкретності; вона містить елементи *новизни*, що відбивається у наявності серед одержаних даних нової наукової інформації щодо самоорганізованого перебігу процесів структуроутворення та формування білярівноважних умов конденсації.

Із одержаних результатів маю зазначити наступні *найважливіші* (із великим



ступенем новизни).

1. На основі великого за обсягом експериментального матеріалу щодо закономірностей структуроутворення конденсатів Ag, Al, Cu, Ni, Ti, Si, залежно від ступеня близькості до термодинамічної рівноваги в системі «плазма-конденсат», запропоновано фізичні та математичні моделі росту мікро- і наноструктур, які обґрунтовують і пояснюють самоорганізований характер та нелінійний взаємозв'язок процесів у системі. Водночас показано взаємозв'язок дисипативної самоорганізації білярівноважних умов і консервативної самоорганізації структуроутворення в системі «плазма-конденсат», який може забезпечуватися не тільки за авторської методи конденсації, а й за умов плазмодугової синтези багатостінних вуглецевих нанотрубок у катодному конденсаті дугового розряду, тобто, вірогідно, він є більш загальним за характером. Встановлено комплекс механізмів, відповідальних за консервативну самоорганізацію структуроутворення, який на фоні підсилених осаджуваних потоків за умов, віддалених від рівноваги, пригнічується і тому раніше не спостерігався.

2. Запропоновано фізичну картину селективного структуроутворення на основі максимальних (за даного ступеня близькості до рівноваги) зв'язків адатомів із поверхнею роста. Параметром оцінки закріпленості адатомів на поверхні росту з утворенням зв'язків із нею служить положення критичної енергії зв'язку серед її можливих значень для різних структурних положень адатома на поверхні. Водночас постійність значення критичної енергії в цьому спектрі енергій зв'язку є мікроскопічним критерієм стаціонарності процесу конденсації, а значить, і самоорганізації форми та розміру зростаючих структурних фрагментів конденсату. З макроскопічної точки зору критична енергія зв'язку корелює з середнім значенням відносного пересичення пари осаджуваної речовини.

3. Встановлено умови одержання високопористих конденсатів металів з ієрархічним устроєм у високотемпературній зоні структурних зонних моделей для йонно-плазмового способу переведення речовини у паровий стан.

4. Визначено сукупність чинників, що сприяють формуванню самоорганізованих квазірівноважних стаціонарних умов конденсації: наявність області накопичення осаджуваної речовини біля ростової поверхні, підвищена температура ростової поверхні та пониження енергії десорбції адатомів до певного ефективного значення за рахунок дії фізичних, хемічних або комбінованих фізико-хемічних чинників на поверхню росту. Відповідні умови реалізовано у новому класі самоорганізованих накопичувальних йонно-плазмових систем для розпошення речовини та формування широкого спектра мікро- і наноструктур.

Структура дисертації відображає логічну послідовність розв'язання завдань дослідження. Дисертація складається із Вступу, вісьмох розділів, Висновків, Списку використаних джерел і двох додатків.

У *Вступі* обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, розкрито наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, зазначено особистий внесок здобувачки, відомості про апробацію результатів і структуру дисертації.

У оглядовому *першому розділі* розглянуто традиційні уявлення щодо механізмів формування мікроструктури конденсатів методами фізичного осадження з газової фази, починаючи від етапу нуклеації та завершуючи формуванням товстих шарів. Наведено систематизацію цих механізмів на підґрунті структурних зонних моделей та їхньої еволюції. Проаналізовано відомі варіанти формування високопористих конденсатів металів і процесів самоорганізації при структуроутворенні. Висновки до цікавого 1-го розділу по-суті стали програмою дисертаційної роботи.

До цікавого *першого розділу принципів зауважень немає*. Втім, зазначу певні недогляди здебільш науково-редагувального характеру; в деяких місцях

цього розділу, Вступу та й наступних розділів застосовано не найкращу українськомовну фізичну термінологію та жаргонові словосполучення, наприклад, «температура плавлення» (замість «температура топлення»), «тліючий розряд» (а не «жеврійний розряд»), «розпилення матеріалу» (замість «розпорошення матеріалу»), «шорсткість поверхні» (а не «шерсткість поверхні»), «травлення» (замість «щавлення»), «іон» (замість «йон»), «підкладка» (замість «підложжя» чи то «підкладинка»), «кривизна» (а не «кривина»), «щільність струму» (замість «густина струму»), «кристалічна ґратка» (а не термін «кристалічна ґратниця») за фізичним лексиконом, що дотримується питоменного українського назовництва і так званого «харківського», практично останнього правдивого, українського правопису) та ін.

У важливому *другому розділі* викладено фізико-технологічні рішення та методи досліджень, використані під час виконання дисертаційної роботи. Перш за все, тут сформульовано фізичний модель стаціонарної білярівноважної конденсації, критерії близькості до термодинамічної рівноваги та модель очікуваного селективного формування структур за таких умов. По-друге, представлено конструктивні особливості оригінальних розпорошувачів у вигляді накопичувальних йонно-плазмових систем, в яких було експериментально реалізовано зазначені умови. Крім цього, тут наведено методу очищення робочої атмосфери від хемічно активних компонентів із використанням гетерних властивостей додаткового конденсату з титану, параметри осадження досліджених конденсатів, методи комплексних досліджень їхнього структурно-фазового стану й елементного складу та методи математичного моделювання.

До другого розділу принципів зауважень немає. Але зазначу, що в роботі значну увагу приділено мінімізації впливу хемічно активних домішок на структуроутворення з використанням спеціальної методики очищення робочого середовища довготривалим додатковим розпорошенням титану. Та переконливо було б доповнити цей методичний розділ вже наявними електронно-мікроскопічними зображеннями утворюваних структур як ілюстраціями того, що пониження часу розпорошення титану має впливати на ступінь прояву самоорганізованих механізмів структуроутворення.

Найцікавіший (як на мене) *третій розділ* було присвячено математичним моделям дисипативної самоорганізації умов конденсації в авторських накопичувальних йонно-плазмових системах на підґрунті двох підходів. Перший із них уможливив авторці показати наявність самоорганізованого режиму й обчислити значення відносного пересичення, температури поверхні росту й осаджуваного потоку для усталеного режиму роботи за відомими експериментальними фактами й емпірично визначеними характеристиками. Цей підхід було застосовано і в подальших розділах дисертації для обрахунків конкретних експериментів. Другий (синергетичний) підхід, розглянутий ще у роботі Олемського–Хоменка 1996 р., фактично було зведено тут до пояснення самоорганізації умов конденсації через редукування моделю до Лоренцової системи диференційних рівнянь (із в принципі-то можливим розв'язком у вигляді дивного атрактора із складною «хаотичною» поведінкою, надзвичайно чутливою до початкових умов, який, однак, в даному разі не реалізується). Та, на мій погляд, перший варіант моделювання є більш обґрунтованим і змістовним.

До третього розділу є два непринципових зауваження. По-перше, не було здійснено аналізу розв'язку модельної системи рівнянь на стійкість за допомогою побудови функції Ляпунова. По-друге, тут відсутня узагальнена аналіза запропонованих динамічних математичних моделей самоорганізації умов конденсації, яка уможливила б знайти інші стаціонарні розв'язки, залежно від параметрів моделю, а також оцінити інші можливі режими роботи розпорошувальних пристроїв. (До речі, таке ж зауваження стосується і моделей, розглянутих у п'ятому та шостому розділах.)

У змістовному *четвертому розділі* було з'ясовано зародкові механізми структуроутворення конденсатів Ag, Cu та Ni на початковому етапі острівцевого росту плівки в режимі за Волмером–Вебером при квазірівноважній стаціонарній конденсації на аморфних (ізотропних) або монокристалічних підкладках. Показано, що за умов близькості до рівноваги проявляється такий комплекс механізмів росту, який на тлі сильних осаджуваних потоків із віддаленням від рівноваги пригнічується і тому раніше не спостерігався. З'ясовано фізичні механізми структуроутворення, відповідальні за самоорганізацію дво- та тривимірних нанокристалічних систем за відсутності класичної ростової коалесценції. В цьому ж розділі введено поняття про критичну енергію зв'язку адатомів з ростовою поверхнею, яке й у подальших розділах уможливило пояснювати явище структурної селективності, що спостерігається.

Стосовно четвертого розділу можна зауважити, що: по-перше, на відміну від наступних п'ятого та шостого розділів, тут висновки про фізичну природу самоорганізації росту були майже не формалізовані з математичної точки зору, а, по-друге, наведені на рис. 4.6, 4.10, 4.12, 4.13 та 4.15 дані електронографічних досліджень кристалічної структури та фазового складу не були сповна опрацьовані й проінтерпретовані в кількісних термінах параметрів ґратниці тощо і тому, на жаль, мають лише якісну інформативність.

У також змістовному *п'ятому розділі* було з'ясовано риси формування острівцевих систем аморфного силіцію та конденсатів із розвиненою поверхнею (Cu, Si) за умов прояву польової селективності, тобто фокусування електричним полем слабких потоків осаджуваної речовини на ті частини конденсату, яких можна описати позитивною кривиною. Аналіза конкурентних фізичних процесів формування зазначених об'єктів уможливила сформулювати математичні моделі й обґрунтувати самоорганізований характер росту конденсату. Цікаво, що в оглядовому розділі дисертації було посилення на публікацію колективу інших авторів, які теоретично передбачили польову селективність за умов впливу плазми на ростову поверхню в процесі осадження, але експериментально для конденсатів металів і силіцію це було виявлено в дисертаційній роботі, що рецензується.

До п'ятого розділу є два непринципових зауваження. 1) Тут було сформульовано два математичних моделі самоорганізації мікрорельєфу поверхні, перший з яких враховує баланс між температурним чинником (через розігрів) і фокусувальним впливом електричного поля, а другий — між фокусувальним впливом електричного поля та ефектом Гіббса–Томсона. А чому б не об'єднати ці три чинники в одному моделі, адже рівняння першого моделю все одно було записано з урахуванням різниці хемічних потенціалів (без врахування ефекту Гіббса–Томсона), а до рівнянь другого моделю температура теж входить? 2) Також маю зазначити, що, на жаль, в п. 5.2 відсутні виведення деяких застосованих виразів, зокрема, для напруженості електричного поля над поверхнею конденсату з періодично викривленою поверхнею (5.12).

Не менш змістовний *шостий розділ* було присвячено з'ясуванню селективних механізмів росту товстих конденсатів Al, Cu, Ni та Ti за тривалої білярівноважної конденсації в системі «плазма–конденсат», залежно від ступеня її близькості до термодинамічної рівноваги, якого можна регулювати, змінюючи тиск робочого газу, потужність розряду та температуру підкладки. Було одержано різноманітні високопористі структурні форми конденсатів — навіть ті, що не зустрічаються у систематизаціях за сучасними структурними зонними моделями. Цікавим результатом стало виявлення зміни між тангенційним і нормальним типами росту кристалічних структурних елементів високопористих конденсатів при зміні пересичення, причому цей перехід спостерігається, незалежно від типу кристалічної ґратниці чи то відносної легкості металу. Встановлений факт самоорганізації однакових габітусів кристалів було пояснено на підґрунті

поняття про критичну енергію зв'язку (ад)атомів.

До шостого розділу є три непринципових зауваження. По-перше, маю зазначити, що, на жаль, відсутні виведення деяких застосованих тут виразів, наприклад, для сумарної енергії зв'язку адатома з оточенням на поверхні росту конденсату у площині із заданою індексацією (6.2). *По-друге*, на деяких вставках електронно-мікроскопічних зображень поверхні конденсатів алюмінію, що ілюструють збільшені деталі структури, на жаль, відсутні масштабні лінійки (наприклад, на рис. 6.6, 6.7, 6.10, 6.12). *По-третє*, привертає на себе увагу виявлений факт формування видовжених структурних фрагментів конденсатів міді на базовому пористому шарі в процесі тривалої конденсації порядку 4–5 годин; та водночас для інших досліджених в роботі матеріалів таке не спостерігається, але в тексті цього розділу не наведено порівняння саме такої морфології мідного конденсату з іншими матеріалами.

Проривний *сьомий розділ* дисертації по суті являє собою крок до узагальнення описаних у попередніх розділах результатів щодо самоорганізації низьких стаціонарних пересичень як першопричини поатомового формування мікро- та наномасштабних структур. Так, в цьому розділі обґрунтовується гіпотеза про те, що за селективними механізмами у білярівноважних умовах формуються й інші відомі низьковимірні структури, такі як багатостінні вуглецеві нанотрубки у катодному конденсаті в процесі плазмоводугової синтези. Підтвердження гіпотези ґрунтувалося на аналізі нелінійно взаємозалежних фізичних процесів масо-перенесення та балансу енергій на електродах у рамках математичного моделювання, якого було запропоновано у третьому розділі даної дисертації.

Непринциповим зауваженням до сьомого розділу є таке. Зважаючи на складність рівнянь запропонованого математичного моделю та, зокрема, їхню нелінійність за температурою електрод, можна було б очікувати не один, а декілька стаціонарних розв'язків. Але тут не пояснено наявність на фазових портретах (рис. 7.3) єдиної особливої точки. Можливо, вигляд фазових портретів якісно зміниться при варіюванні параметрів моделю, насамперед, тиску гелію, струму дуги, енергій десорбції з катодного депозиту й аноди та температури плазми, яка, до речі, за Бомовим критерієм має змінюватися при наближенні до ростової поверхні майже у 2 рази.

У концептуальному *восьмому розділі* було узагальнено одержані результати щодо самоорганізованих механізмів структуроутворення у взаємозв'язку із самоорганізацією умов стаціонарної білярівноважної конденсації. Узагальнення завершується тим, що авторка пропонує концепцію повної самоорганізації конденсатів, за якою дисипативна самоорганізація квазірівноважних стаціонарних умов конденсації самоузгодженим чином спричинює й консервативну самоорганізацію росту (чи то самоскладання) мікро- та наномасштабних структур на підкладці.

До восьмого розділу принципів зауважень немає. Зазначу лише, що на основі великої за обсягом сукупності експериментальних фактів запропоновано фізичний модель росту кристалічних структурних елементів конденсатів на основі положень про критичну енергію зв'язку (ад)атомів і фокусувальну дію електричного поля. Та цікаво було б дізнатися про комп'ютерну симуляцію структуроутворення за умови білярівноважної конденсації, наприклад, з використанням кінетичної методи Монте-Карло; це сприяло б підвищенню інформативності й ілюстративності та уточненню виявлених закономірностей та сформульованих тверджень.

Але зазначу, що майже всі вищенаведені зауваження до дисертації пані Ю. О. Космінської мають дискусійний характер і не можуть понизити загальну (позитивну) оцінку її дисертаційної роботи.

Авторка одержала *оригінальні і трудомісткі* наукові результати. Теоретичні моделі самоорганізації білярівноважних умов конденсації та самоорганізації

морфології поверхні конденсатів здаються мені цілком фізичними і забезпечують обґрунтованість сформульованих наукових висновків.

Вірогідність одержаних наукових результатів забезпечується: задіяним комплексом експериментальних метод для формування конденсатів і дослідження їхніх структури, фазового та елементного складу; аналізою експериментальних даних для споріднених систем; комплексністю і відтворюваністю результатів; кореляцією експериментальних даних і розрахункових оцінок.

Одержані результати мають практичну цінність, яка полягає у їх можливому застосуванні для створення чутливих елементів сенсорів, каталізаторів, фільтрів, наноплазмових систем як підґрунтя для синтезу одновимірних нанооб'єктів і спектроскопічних досліджень на основі ефектів підсилення поверхнею Раманового (або інфрачервоного) випромінення, паливних комірок та ін. Результати дисертаційної роботи поглиблюють уявлення про механізми та закономірності структуроутворення за білярівноважних умов при осадженні конденсатів йонно-плазмовими методами, сприяють розвитку самоорганізованих технологій.

Дисертацію в основному написано науковою українською мовою і структуровано відповідно до вимог ДАК МОН України щодо оформлення дисертацій.

За результатами дисертаційної роботи опубліковано, принаймні, 22 статті у фахових наукових журналах, отримано три патенти України на винахід; результати оприлюднено на багатьох міжнародних і вітчизняних конференціях.

Вміст і основні положення дисертації цілком і вірно відображено в її авторефераті. (Хоча маю зазначити, що тут також часто-густо застосовано не найкращу українськомовну фізичну термінологію та жаргонові словосполучення, наприклад, «розпилений атом» замість «розпорошений атом».)

ВИСНОВОК

Отже, дисертаційна робота пані Ю. О. Космінської (з індексом Гірша $h = 11$) являє собою самостійне, завершене в цілому (у межах поставлених задач) наукове дослідження. За актуальністю теми, кількістю, новизною та значущістю одержаних результатів, ступенем обґрунтованості й вірогідністю сформульованих висновків, повнотою їх викладення в опублікованих працях дисертація «Процеси самоорганізації структурно-морфологічних характеристик та умов формування мікро- і наносистем» задовольняє встановленим критеріям ДАК МОН України щодо дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора наук, а саме, пп. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 року (зі змінами, внесеними згідно з Постановами Кабінету Міністрів України №656 від 19.08.2015, №1159 від 30.12.2015 та №567 від 27.07.2016). Тому я вважаю, що авторка дисертації, пані Юлія Олександрівна Космінська, заслуговує на присудження їй наукового ступеня доктора фізико-математичних наук із спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Заст. директора з наукової роботи
Інституту металофізики
ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
чл.-к. НАН України, д.ф.-м.н., проф.



В. А. Татаренко