

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Борисюка Вадима Миколайовича

**«Механічні властивості та фазові переходи в  $Ti_{n+1}C_n$  максенах і металевих наноматеріалах під дією зовнішнього впливу деформації та температури»,**

на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертаційна робота Вадима Борисюка присвячена вивченню механічних і структурних властивостей низки наноматеріалів та процесів, що в них виникають при різних навантаженнях та термодинамічних умовах. Основна увага представленого дослідження зосереджена на двовимірних карбідах титану  $Ti_{n+1}C_n$ , наноламінатах  $Ti_{n+1}AlC_n$  і наночастинках металів Au, Ag, Pt та Pd. Такі дослідження безумовно є актуальними, зважаючи на стрімко зростаючий інтерес до таких матеріалів з точки зору їх застосування в нанотехнології, що є важливо для розвитку сучасної науки і техніки. Двовимірні карбіди титану, відомі також в літературі як максени, вважаються, на сьогодні, одними із найбільш перспективних серед двовимірних наноматеріалів, які, завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям, можуть використовуватися у розробці пристроїв для збереження та генерації енергії, сенсорів та каталізаторів, фільтрів та ін. Разом з тим, максени характеризуються відмінними механічними властивостями, що відкриває додаткові можливості застосування цих матеріалів в пристроях, компоненти яких повинні володіти значною міцністю по відношенню до механічних впливів, як наприклад в мембранах та резонаторах. Саме дослідженню механічних властивостей максенів присвячені ключові розділи дисертаційної роботи Борисюка В.М. Так само, зважаючи на високий запит у різноманітних нанотехнологічних застосуваннях, актуальними є дослідження біметалічних наночастинок, що приведені у наступних розділах роботи.

Основним методом досліджень, що проводилися в роботі, є метод комп'ютерного моделювання – молекулярна динаміка. На основі нього, дисертантом запропоновано цікавий та ефективний емпіричний підхід для опису поведінки двовимірних карбідів титану  $Ti_{n+1}C_n$ . Цей підхід також узагальнено на трикомпонентні сполуки  $Ti_{n+1}AlC_n$ . В рамках розроблених моделей досліджено поведінку зразків при різних видах



деформації, а також виконано моделювання процесів нагрівання та плавлення. Цей же підхід було застосовано для вивчення металічних наночастинок.

Поряд із комп'ютерним моделюванням, в роботі використовується феноменологічний підхід до опису процесів зсувного плавлення в нанорозмірних трибологічних системах, а також статистичні методи кількісного аналізу електронно-мікроскопічних зображень поверхонь наноматеріалів.

Використовуючи запропоновані підходи, в дисертаційній роботі було розраховано низку параметрів та характеристик, які можуть бути використані при розробці нанотехнологічних пристроїв. Також практичне значення мають запропоновані автором методики дослідження, розроблені теоретичні моделі та комп'ютерні коди для моделювання двовимірних карбідів титану, із використанням яких можна розраховувати властивості розглянутих зразків за різних умов. Це стосується і запропонованих методик розрахунку кількісних параметрів мікрогеометрії поверхонь конденсатів, які також вивчаються в даній роботі. Напрацювання та отримані за їх допомогою дані можуть бути використані в подальших дослідженнях наноматеріалів та низькорозмірних систем.

Таким чином, актуальність проведених досліджень у даній дисертаційній роботі визначається як загальним фундаментальним та практичним інтересом сучасної науки до розглянутих наноматеріалів, так запропонованою методологією їх вивчення.

Достовірність та обґрунтованість отриманих в дисертації наукових результатів забезпечується порівнянням і узгодженням з експериментальними даними, а також результатами комп'ютерного моделювання інших авторів. При цьому, окремі результати порівнюються з наявними в літературі теоретичними даними, отриманими різними методами, а саме – результатами молекулярної динаміки та розрахунками із перших принципів. Зауважено, що деякі результати роботи якісно узгоджуються із загальними фізичними принципами та законами. Також достовірність результатів підтверджується використанням загально відомих методик, таких як молекулярна динаміка, метод редукції розмірності, методи фрактального аналізу та інші. В дисертації наведені відповідні посилання на результати, методики або схожі дослідження, що були проведені іншими авторами, обговорені особливості застосування, аналогії та відмінності.

Дисертація Борисюка В.М. складається із Вступу, шести розділів, списку використаної літератури та додатку, який містить перелік публікацій здобувача.

У **Вступі** викладено всю необхідну інформацію відповідно до вимог оформлення дисертації.

**Перший розділ** присвячений ґрунтовному огляду літератури по проблемах вивчення максенів, наноламінітів, наночастинок благородних металів, опису загальних властивостей цих матеріалів, а також результати експериментальних та теоретичних робіт, присвячених дослідженню їхніх механічних та структурних властивостей.

У **Другому** розділі дисертації досліджено динаміку руйнування двовимірних карбідів титану (максенів) та розраховано модулі пружності і коефіцієнти жорсткості цих матеріалів під зовнішніми навантаженнями різного виду. Цей розділ дисертації можна вважати ключовим, оскільки саме в ньому запропоновано та обґрунтовано теоретичну модель для дослідження  $Ti_{n+1}C_n$  максенів методом молекулярної динаміки, який використовується автором також в чотирьох інших розділах. Ідея, на якій базується запропонована модель, полягає в припущенні, що різний тип хімічного зв'язку в  $Ti_{n+1}C_n$  максенах може бути описаний комбінацією відповідних потенціалів міжатомної взаємодії. Так, автор використовує метод зануреного атому для моделювання металічного зв'язку, і тричастинковий потенціал для моделювання взаємодії між атомами титану та вуглецю. Такий підхід дозволив відтворити стабільну структуру максенів та провести для них необхідні дослідження. Так, в рамках запропонованої моделі, проведено моделювання деформації розтягування і стискання, а також розрахунок модулів пружності, які узгоджуються з наявними результатами розрахунків із перших принципів. Крім цього, отримано коефіцієнти жорсткості згину  $Ti_{n+1}C_n$ , які порівнювалися із аналогічними характеристиками відомими для такого матеріалу, як графен. Також описано динаміку руйнування зразків досліджуваних матеріалів та проведено моделювання їх індендації абсолютно жорстким індентером.

**Третій** розділ роботи присвячений вивченню поведінки MAX фаз  $Ti_{n+1}AlC_n$  при деформаціях різного типу. На початку розділу запропонована модель на базі методів класичної молекулярної динаміки та наведено обґрунтування доцільності її застосування. Автором зроблено припущення, що зв'язок між атомами алюмінію і титану в сполуках  $Ti_{n+1}AlC_n$  в першому наближенні може бути описаний аналогічно до моделі сплавів Ti-Al. Таке припущення може бути якісно правильним, оскільки

даний підхід також відтворює стабільну структуру  $Ti_{n+1}AlC_n$ . В рамках проведеної в роботі досліджень по деформації зразків, автором були розраховані модулі пружності, що якісно узгоджуються з наявними експериментальними даними, а здійснено опис динаміки руйнування зразків.

Найбільш цікавим на мою думку є третій підрозділ, в якому досліджується механічне розшарування  $Ti_{n+1}AlC_n$  в експериментах з наноіндентації, подібно до розшарування графіту з утворенням графену. Так автор, слідуючи аналогічній методиці досліджень вдалося підібрати параметри моделі та конфігурацію комп'ютерного експерименту, за яких відбувається формування фрагменту двовимірного максену. Дані дослідження продемонстрували динаміку розшарування об'ємного зразка і дали перші уявлення про процеси, що відбуваються при цьому на атомному рівні.

В **четвертому** розділі дисертації досліджується процес плавлення та аморфізація зразків  $Ti_{n+1}C_n$  максенів за умов поступового збільшення температури та фазові переходи, викликані зсувним плавленням в мастильному шарі нанорозмірної товщини, затиснутого між двома атомарно гладкими поверхнями. Для моделювання плавлення максенів автор використовує розвинуту в другому розділі модель міжатомної взаємодії між атомами вуглецю та титану. Нагрівання зразків моделюється поступовим перемасштабуванням швидкостей атомів відповідно алгоритму термостату Берендсена по всьому досліджуваному зразку. В якості критерію плавлення використовуються показники Ліндеманна, температурні залежності потенціальної енергії та функцій радіального розподілу. В результаті проведених досліджень автору вдалося розрахувати приблизні температури плавлення зразків.

**П'ятий** розділ охоплює вивчення фазових переходів та процесів деформації металічних наночастинок, в рамках якого використовується модель зануреного атому для опису поведінки цих матеріалів під різними видами зовнішнього впливу. В розділі розглядаються різні комбінації металів в структурах ядро-оболонка, такі як  $Au@Ag$ ,  $Ag@Pd$ ,  $Pd@Ag$  та  $Pd@Pt$ . Поведінка зазначених зразків досліджується при деформаціях різного типу, а також при нагріванні. Результати отримані у розділі мають здебільшого якісний та демонстративний характер, оскільки не має можливості підтвердити їх кількісну точність. Однак, автору вдалося підтвердити загальні тенденції щодо зростання температури плавлення наночастинок зі збільшенням їх діаметру, а також спостерегти зміщення точки плавлення в сторону

вищих температур, яке виникає із ростом концентрації більш тугоплавкого металу в наночастинці. Як і в попередньому розділі, автором використовувались аналогічні критерії для визначення початку процесу плавлення наночастинок. Особливо варто відзначити побудову атомістичних конфігурацій, на яких представлено розподіл показника Ліндеманна по об'єму досліджуваних зразків. Така інтерпретація є зручною для визначення локальних областей плавлення наноструктур.

Механічні параметри біметалевих нанодротів також були досліджені в п'ятому розділі. Розраховані в роботі модулі пружності для таких матеріалів демонструють узгодження із відомими даними з літератури. Цікавим результатом, на мою думку, є специфічний механізм руйнування зразків у випадку коли ядро і оболонка структури виготовлені з металів, що мають різну межу плинності.

У шостому розділі представлено результати дослідження процесів декорування  $Ti_2C$  максену наночастинками срібла, а також аналіз мікротопології металічних конденсатів. Для цього, автор моделює ріст наночастинок Ag на поверхні двовимірного карбіду титану  $Ti_2C$ . У цьому, останньому, розділі використовується опис взаємодій різних наноматеріалів, які по черзі були окремо розглянуті в попередніх розділах, що виглядає логічним завершенням дослідження даної дисертаційної роботи. Отримання модельних зразків максенів з адсорбованими наночастинками срібла також є цікавим напрямком, зважаючи на те, що в літературному огляді автором наводились результати експериментальних досліджень інших авторів по адсорбції наночастинок Ag на поверхні максенів та по формуванню, в такий спосіб, гібридних матеріалів. Також доцільним виявився розгляд двох випадків, що моделюють фундаментально різний тип взаємодії між конденсатом та підкладкою, яка призводять до принципово різної поведінки досліджуваної системи. У цій частині дослідження автором був отриманий модельний зразок з максеном та адсорбованою на ньому наночастинкою. В заключних підрозділах продемонстровано застосування теорії фракталів та формалізму статистичної фізики для аналізу електронних мікрофотографій та опису кількісної характеристики будови поверхонь довільних конденсатів.

Дисертація завершується загальними **висновками** роботи, які належним чином відображають суть і важливість отриманих результатів.

В цілому, матеріал дисертації добре викладений, оформлений згідно вимог, що ставляться до докторських дисертацій, містить багато цінних і цікавих результатів.

Разом з тим, хотілося б відмітити деякі зауваження:

1. В першому розділі автором наведений огляд загальних властивостей максенів. В той же час зазначено, що існують більш точні моделі, які також використовують методи молекулярної динаміки. Цікаво було б більш розгорнуто порівняти запропонований автором підхід з існуючими альтернативами.

2. В частині роботи по моделюванню міжатомної взаємодії титан-вуглець автор використовує простий емпіричний тричастинковий потенціал, що має лише три параметри. Це одночасно є недоліком і перевагою запропонованої моделі, адже, з одного боку, використаний потенціал не дозволяє в повній мірі описувати утворення хімічних зв'язків у зразку та не був відповідним чином параметризованим (як наприклад ReaxFF), а з іншого – надає можливість проводити швидкі розрахунки завдяки простоті його обчислення. Доцільно було б провести більш детальний аналіз переваг та недоліків запропонованого підходу.

3. При вивченні процесу плавлення біметалічних наночастинок в дисертації використовується показник Ліндемманна. В якості критерію переходу від кристалічної структури частинки до рідкого (аморфного) стану означається критичне значення цього показника, який насправді залежить від природи металу та геометричних особливостей нанорозмірного зразка (розмір, форма, композиція у біметалічному випадку). В дисертації для більшості розглянутих систем подається значення близько 0,03. Варто було б більш детально проаналізувати залежність критичного показника Ліндемманна для розглянутих систем.

4. При описі процесу плавлення металічних наночастинок автор виходив із припущення, що температура досліджуваного зразка розподілена рівномірно по всьому його об'єму. Це, в значній мірі, регламентувалося вибором теоретичної моделі, яку запропонував дисертант, та методом комп'ютерного моделювання, який використовувався в дослідженні. Немає сумніву в доцільності вибору такого підходу. Проте, було б добре привести приклади такого способу передачі тепла об'єму частинок в реальному світі.

5. В шостому розділі автор використовує поняття «гідрофільна» та «гідрофобна» поверхня, хоча мова йде не про класичне змочування рідиною (а точніше – водою) поверхні, а скоріше про схожий тип взаємодії. На мою думку, доцільніше було б використовувати більш загальні терміни, такі як – «ліофільність» та «ліофобність». Також було б добре більш детально пояснити, яким чином можна досягнути цих двох взаємопротилежних типів взаємодії для розглянутих матеріалів.

Слід зазначити, що приведені вище зауваження носять рекомендаційний характер і не применшують високого наукового рівня дисертаційної роботи. Оцінюючи актуальність обраної дисертантом теми, наукову новизну отриманих результатів, обґрунтованість і достовірність зроблених висновків, а також наукове і практичне значення результатів дисертації для науки і техніки, вважаю, що дисертантом отримані цікаві і науково обґрунтовані результати, які роблять суттєвий вклад у розвиток напрямку досліджень наноматеріалів. Загалом результати роботи опубліковані в 35 наукових працях. Серед яких 11 статей в іноземних наукових виданнях, 13 статей у фахових виданнях України, 1 монографія, 1 глава книги, 7 статей у матеріалах конференцій і 2 тези доповідей на конференціях. Наукометричними базами даних Scopus та Web of Science обліковуються 29 робіт. В авторефераті викладені головні результати, що були отримані в дисертації, а його зміст відповідає тексту дисертації.

Вважаю, що дисертаційна робота «Механічні властивості та фазові переходи в  $Ti_{n+1}C_n$  максенах і металевих наноматеріалах під дією зовнішнього впливу деформації та температури» задовольняє встановленим вимогам МОН України, які регламентовані «Порядком присудження наукових ступенів», що затверджені постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р., а автор дисертації, Борисюк Вадим Миколайович, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

**Офіційний опонент:**

доктор фіз.-мат. наук, старший дослідник,  
старший науковий співробітник  
відділу теорії м'якої речовини  
Інституту фізики конденсованих систем  
НАН України



Пацаган Т.М.

Підпис д. ф.-м. н. Пацагана Т.М. засвідчую:

Заступник директора Інституту фізики конденсованих систем НАН України



Іванків О.Л.