

## Відгук

офіційного опонента, доктора фізико-математичних наук, старшого наукового співробітника, завідувача відділом «Фізичного матеріалознавства тугоплавких сполук» Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

Іващенко Володимира Івановича

на дисертацію Борисюка Вадима Миколайовича на тему «**Механічні властивості та фазові переходи в  $Ti_{n+1}C_n$  максенях і металевих наноматеріалах під дією зовнішнього впливу деформації та температури**»,

подану до захисту у спеціалізовану вчену раду Д 55.051.02 при Сумському державному університеті на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

### Актуальність обраної теми дисертації

Метою дисертаційної роботи було встановлення закономірностей структурних змін та фазових перетворень у двовимірних карбідах титану  $Ti_{n+1}C_n$  (максенів) наноламінатів  $Ti_{n+1}AlC_n$  (MAX фаз) і металевих Au, Ag, Pt, Pd наночастинок під різним типом зовнішньої дії, а також зв'язку цих перетворень із їх фізичними властивостями. Підвищена зацікавленість MAX фазами та максенями обумовлена їх унікальною структурою, адже ці зразки мають товщину в декілька атомних шарів. 2D структура матеріалів визначає їх покращені фізико-хімічні властивості і відкриває широкий потенціал застосування в багатьох галузях науки й техніки. Серед відомих двовимірних наноматеріалів, окрім графену, є дисульфід молібдену, двовимірний нітрид бору BN, а також MAX фази і максени нітридів та карбідів перехідних металів. Ці структури є предметом численних наукових досліджень, завдяки значним перспективам їх застосування в наноелектроніці в якості матеріалів для суперконденсаторів, літєвих та інших батарей, у якості сенсорів, для зміцнення полімерних композитів, в оптичних пристроях та в інших галузях. Але, на жаль, на сьогодні ще багато прогалин у вивченні цих матеріалів, заповнення яких і покликана ця дисертаційна робота. Зважаючи на те, що експериментальне вивчення цих двовимірних структур дуже проблематичне, дослідження їх із застосуванням сучасних теоретичних методик є дуже важливим і актуальним.

### Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків, рекомендацій, сформульованих у дисертації

У дисертаційній роботі Борисюк В.М. описав та обґрунтував отримані ним наукові результати і привів основні висновки по роботі. Дисертація має стандартний вигляд і складається зі вступу шести розділів, загальних висновків і списку літератури.

**Вступ** містить пункти, які висвітлюють: актуальність теми дисертаційної роботи, мету та основні завдання дисертаційного дослідження, новизну та практичне значення результатів, зв'язок дисертації із тематиками наукових установ, де проводилися дослідження, дані про апробацію результатів, методи досліджень, особистий внесок здобувача.

**У першому розділі** під назвою «Фізичні властивості  $Ti_{n+1}C_n$  максенів,  $Ti_{n+1}AlC_n$  наноламінатів та металевих наночастинок (літературний огляд)» проведено аналіз літератури по дослідженню властивостей максенів на основі карбідів і нітридів перехідних металів. Показані напрями можливого застосування цих матеріалів. Акцент зроблено на експериментальних та теоретичних методах дослідження механічних властивостей двовимірних сполук титану. Зроблений аналіз MAX фаз, зокрема  $Ti_{n+1}AlC_n$ , котрі є прекурсорами максенів що розглядаються в дисертаційній роботі. Також зроблено огляд літератури стану досліджень металевих частинок, котрі мають структуру «ядро-оболонка» і які є предметом дисертаційного вивчення.



**Другий розділ** дисертації «Механічні властивості  $Ti_{n+1}C_n$  максенів» присвячений вивченню механічних властивостей даних максенів при деформації. Детально описана методологія розрахунків, котрі базується на молекулярній динаміці з використанням емпіричних парного потенціалу Ленарда-Джонса та три-частинкового потенціалу Аксілрода-Теллера для Ti-C взаємодії та з використанням методу зануреного атому для Ti-Ti взаємодії. Побудовані залежності напруження деформація розтягу для максенів  $Ti_2C$ ,  $Ti_3C_2$  і  $Ti_4C_3$ . Проведені розрахунки жорсткості під час згинання пластин  $Ti_{n+1}C_n$ . Поведінка двовимірних матеріалів під час згинаючої деформації є важливим об'єктом вивчення, оскільки представляє особливий інтерес через їх потенційне застосування в якості мембран та резонаторів, а також у різноманітних композитах. Побудовано залежності відхилення в центрі максенів  $Ti_2C$ ,  $Ti_3C_2$  і  $Ti_4C_3$  від зовнішньої сили, прикладеної в центрі зразка. Проведено порівняння жорсткості максенів під час згинання з іншими матеріалами. Були проведені дослідження поведінки двовимірних карбідів титану  $Ti_{n+1}C_n$  під час індентуванні зразків жорстким індентером при різних параметрах взаємодії індентера та зразка. Взаємодія між атомами індентера та зразка була описана за допомогою потенціалу Ленарда-Джонса. Були розраховані криві навантажень та проаналізована динаміка руйнування зразків.

**В третьому розділі** «Механічні властивості наноламінітів  $Ti_{n+1}AlC_n$ » досліджено механічні властивості шаруватих структур  $Ti_{n+1}AlC_n$ . Для цього використано модель взаємодії між атомами, описаної в попередніх розділах. Але є відмінності. Взаємодія між атомами алюмінію і титану описувалась в рамках моделі сплавів. В рамках запропонованою моделі атоми вуглецю в  $Ti_{n+1}AlC_n$  MAX фазах безпосередньо не зв'язані між собою та з атомами алюмінію хімічним зв'язком, тому C-C і Al-C взаємодія описувалась лише потенціалом Ленарда-Джонса. В результаті моделювання побудовано ряд кривих напруження – деформація розтягу зазначених матеріалів. Були досліджені зразки  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$  та  $Ti_4AlC_3$  при різних значеннях швидкості деформації. Отримано добре узгодження розрахованого пружного модуля з наявними експериментальними і теоретичними значеннями цієї характеристики. В даному підрозділі було також досліджено можливість отримання двовимірних зразків карбіду титану  $Ti_2C$  шляхом механічного розшарування наноламітату  $Ti_2AlC$ . Система що вивчалась складалась зі зразка  $Ti_2AlC$  квадратної форми та абсолютного жорсткого наноіндентера, котрий взаємодіяв з підкладкою. Встановлено, що в рамках такого підходу розшарування відбувалось у випадку коли сила взаємодії зразка та індентера перевищувала певне критичне значення.

**У четвертому розділі** «Фазові переходи у двовимірних системах» представлені результати моделювання процесів плавлення двовимірних карбідів титану  $Ti_{n+1}C_n$ . Розглянуті декілька критерії плавлення, аби встановити факт плавлення зразків що досліджувались. Показані механізми аморфізації зразків при плавленні. В даному підрозділі проведено також динамічне моделювання процесу межового тертя між штампом круглого перерізу та плоскою поверхнею. В рамках метода редукції розмірності показано, що під час зсуву поверхонь тертя встановлюється переривчастий режим, який характеризується постійними фазовими переходами між рідиноподібним та твердоподібним станами мастильного матеріалу. Ці переходи описані як фазові перетворення другого роду між кінетичними режимами тертя. Для шаруватих структур, котрі досліджуються, розглянута модель зсувного плавлення. Ця модель описує відносний рух пари взаємодіючих шарів, що характеризуються різними значеннями структурного фактора.

**П'ятий розділ** «Фазові переходи та процеси деформації металевих наночастинок» містить результати досліджень термічної стабільності біметалевих наночастинок зі структурою «ядро-оболонка». Було розглянуто поведінку під час плавлення зразків Au-Ag, Au-Pd і Ag-Pd, де перший атом формує ядро, а другий оболонку. Розглядали сферичні частинки різного діаметру та у вигляді нанокубу. Наночастинки нагрівали до температур 1100 K і

вище. У розділі досліджували також механічні властивості біметалевих Au–Ag нанодротів зі структурою ядро (Au) – оболонка (Ag) під час деформації розтягнення, стискання та зсуву. Були обчислені динамічні криві напруження-деформація. З отриманих кривих були розраховані ефективні модулі пружності і пояснено механізм руйнування нанодротів.

**В шостому розділі «Декорування  $Ti_2C$  максену Ag наночастинками та мікротопологія металевих конденсатів»** була розглянута система, що складалася зі зразка двовимірного карбиду титану  $Ti_2C$ , на поверхню якого осаджувались атоми срібла. Моделювання відбувалося з використанням різних потенціалів взаємодії. Для дослідження особливостей формування наночастинок та процесів росту розглянуто два випадки з взаємодією між  $Ti_2C$  та сріблом з утворенням металевого зв'язку та Ван дер Ваальсовими силами, що моделюють осадження на гідрофільну та гідрофобну поверхню відповідно. В розділі розглянуто металеві конденсати, які мали складну сітчасту структуру, для характеристики якої був запропонований ряд статистичних параметрів, використовуваних в теорії графів.

#### **Достовірність та наукова новизна одержаних результатів, повнота викладу в опублікованих працях**

Для виконання розрахунків автором використовувались загальновідомі теорії та наближення, а також розроблені ним самим розрахункові схеми. Методика розрахунків сучасна і базується на великомасштабному моделюванні об'єктів дослідження з використанням методу молекулярної динаміки. Це стало можливим за рахунок використання емпіричних потенціалів міжатомної взаємодії. Достовірність отриманих в дисертаційній роботі результатів підтверджується гарним збігом отриманих результатів з іншими наявними теоретичними та експериментальними роботами та надійністю використаних методик розрахунків. Результати досліджень надруковані в повному обсязі в фахових іноземних і вітчизняних журналах з високими імпаکت-факторами 2-5.

**Наукова новизна і основні результати роботи є наступні.**

- Дисертантом розроблено ряд обчислювальних схем на основі методу класичної молекулярної динаміки, котрі можуть бути використані для дослідження інших МАХ фаз та максенів під дією деформації та температури.

- Пояснено особливості впливу параметрів деформації розтягу на структурні і механічні властивості МАХ фаз та максенів.

- Доведено, що двовимірний карбід титану  $Ti_2C$  характеризується більшим спротивом згинаючій деформації, ніж графен. Це стало можливим завдяки вдало вибраним моделям максенів та умовам деформування

- Важливим є факт встановлення можливості механічного розшарування наноламінату  $Ti_2AlC$  з утворенням двовимірного фрагменту максену  $Ti_2C$  через наноіндентування.

Знайдені умови розшарування.

- Застосування розробленої методики дозволило детально вивчити особливості плавлення двовимірних карбідів  $Ti_{n+1}C_n$  та металевих Au, Ag, Pt, Pd наночастинок зі структурою «ядро-оболонка» різного хімічного складу і форми. Встановлено, що термічне руйнування  $Ti_{n+1}C_n$  відбувається при нижчих температурах, ніж температура плавлення графену. Досліджена аморфізація наночастинок.

#### **Теоретичне та практичне значення отриманих результатів**

Результати досліджень дисертаційної роботи та методики для їх отримання можуть бути використані для прогнозування поведінки подібних інших матеріалів під дією температури і деформацій. Висновки роботи є важливими у розумінні властивостей МАХ фаз та максенів. Вважаю, що Борисюк В.М. є засновником теоретичного матеріалознавства цих матеріалів в Україні. Результати дослідження можуть бути використані для цілеспрямованого синтезу матеріалів на основі двовимірних карбідів і нітридів перехідних металів.

### Оцінка змісту дисертації

Аналіз змісту анотації показує її відповідність основним положенням, які висвітлені в дисертації. Анотація не містить інформації, яка відсутня в тексті дисертації. Анотація та текст дисертації оформлено відповідно до чинних вимог. Дисертант дотримується вимог академічної доброчесності, дисертація містить посилання на джерела інформації, ідеї, формули чи висновки яких були використані. Автором дотримано вимоги норм законодавства про авторське право, надано повну і достовірну інформацію про результати наукової діяльності, а також використані методики досліджень.

У дисертації не виявлено ознак академічного плагіату, самоплагіату, фабрикації чи фальсифікації та інших порушень, які могли б ставити під сумнів самостійний характер виконання дисертаційного дослідження.

**Автореферат** повністю відтворює зміст дисертації.

### Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації

#### Назва дисертації.

1) «Механічні властивості та фазові переходи в  $Ti_{n+1}C_n$  максенах і металевих наноматеріалах під дією зовнішнього впливу деформації та температури». На мій погляд слова «зовнішнього впливу» є зайвими.

#### Перший розділ.

2) Здається було б доцільним спочатку розглянути прекурсори максенів – МАХ фази, а потім і самі максени, а не навпаки, як це зроблено в дисертації.

3) Підрозділ 1.2.2.1 «Експериментальні дослідження». По-перше, заголовок вказує на огляд експериментальних результатів, а насправді поруч з аналізом експерименту зроблено огляд теоретичних робіт. По-друге, здобувач пише: «Заслужують на увагу наступні висновки теоретичних робіт: як і в з'єднаннях МХ, існує сильне перекриття між р-рівнями Х-елементів та d-рівнями атомів М, що призводить до міцного ковалентного зв'язку, яке можна порівняти з МХ [132]». Це речення позбавлене смислу, адже ковалентний зв'язок визначається перекриттям хвильових функцій, а не рівнів, ти паче, що в періодичних структурах рівнів немає, а є енергетичні зони і дисперсійні криві.

#### Другий розділ.

4) Чому не врахована С-С взаємодія, можливо в рівновазі вона не суттєва, але при деформаціях та індентуванні вона може грати важливу роль, особливо в 413 МАХ фазах та 43 максенах? Чи тестувалася розрахункова схема на відомих об'єктах?

5) Рис. 2.3. Не зрозуміло, чи дозволено фіксованим частинкам рухатися в перпендикулярних напрямках до осі розтягнення  $Ti_{n+1}C_n$  максену?

6) Чому напруження в рівновазі максенів не дорівнює нулю?

7) В тексті читаємо: «На відміну від нанострічки  $Ti_2C$ , лінійний режим деформації згинання не спостерігався ні для  $Ti_3C_2$ , ні для  $Ti_4C_3$ ». Але з Рис. 2.15 і 2.19 видно, що він не виконується для всіх зразків.

#### Третій розділ.

8) Умови деформування зразків описані неповно – не представлено розмір зразку та напрямок розтягу, граничні умови. Частково, автор посилається на модель, описаної в Розділі 2. Але ж там описані умови деформування двомірної пластини, а в даному випадку маємо справу з об'ємними зразками МАХ фаз. Також було б доцільним порівняння ідеальної міцності при розтягу з такою, отриманої в розрахунках із перших принципів, як це зроблено для пружного модуля.

9) Рис. 3.3. На кривих напруження-деформація відсутня область пластичного деформування, тоді як згідно з експериментальними даними [Рис. 3 в статті R. Bhattacharya *et al.* Materials Science & Engineering A 598 (2014) 319–326, яка не вказана в дисертаційній роботі], вона чітко проглядається.

#### Четвертий розділ.

10) В розділі не зазначено вплив обрізки довжини зв'язків на особливості плавлення зразків, адже при плавленні довжини зв'язків сильно флюкціонують. Ця ж проблема залишається і при розтягуванні зразків.

#### Загальний висновок та оцінка дисертації

Дисертаційна робота Борисюка Вадима Миколайовича на тему «Механічні властивості та фазові переходи в  $T_{n+1}C_n$  максенах і металевих наноматеріалах під дією зовнішнього впливу деформації та температури» є самостійним, завершеним дослідженням, в якому автор розв'язує актуальних задачі та систематизує результати і пропонує системний підхід у вивченні об'єктів дослідження в галузі наук 10 «Природничі науки».

Дисертаційна робота Борисюка Вадима Миколайовича на тему «Механічні властивості та фазові переходи в  $T_{n+1}C_n$  максенах і металевих наноматеріалах під дією зовнішнього впливу деформації та температури» є закінченою вагомою науковою роботою, котра відповідає галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла, вимогам до докторських дисертацій. Зроблені зауваження і побажання не знижують високої наукової цінності дисертації, а Борисюк Вадим Миколайович, безсумнівно, заслуговує присудження йому ступеня доктора фізико-математичних наук.

#### Офіційний опонент

доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник,  
зав. відділом в Інституті проблем матеріалознавства  
ім. І.М. Францевича НАН України  
Івашенко В.І.

Підпис доктора фіз.-мат. наук, ст. н. співробітника, зав. відділом Івашенка Володимира Івановича засвідчую.

Вчений секретар Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,  
кандидат фіз.-мат. наук  
Картузов В.В.

