

Голові спеціалізованої вченої ради  
ДФ 26.207.001  
в Інституті проблем матеріалознавства  
ім. І.М. Францевича НАНУ,  
доктору фізико-математичних наук,  
завідувачу відділом спектроскопії новітніх  
матеріалів  
Інституту проблем матеріалознавства НАНУ  
Хижуну Олегу Юліановичу

## **Відгук**

офіційного опонента, кандидата фізико-математичних наук, старшого наукового співробітника Інституту металофізики імені Г.В. Курдюмова

Національної академії наук України

**Андрія Миколайовича ТИМОШЕВСЬКОГО**

на дисертацію Назарія Романовича МЕДЮХА на тему:

«Стабільність та властивості твердих розчинів на основі боридів і карбідів перехідних металів та карбіду кремнію: першопринципні дослідження»,

подану до захисту у спеціалізовану вчену раду ДФ 26.207.001 в

Інституті проблем матеріалознавства НАНУ на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали.

Протягом останніх двох декад відбулися якісні зміні в теорії твердого тіла. Обчислювальні технології, що базуються на квантовомеханічних розрахунках та молекулярній динаміці, почали закривати прірву між фундаментальною теорією та прикладними задачами. Розрахунки «із перших принципів» (ab-initio) практично витіснили напівемпіричні методи, що містять велику кількість підгінних параметрів. Складність ab-initio моделювання визначається необхідністю мати високу точність результата розрахунку. Тому розрахунки завжди мають характер комп'ютерного експеримента. Його роль для теорії твердого тела є двозначною. Розрахунки дозволяють застосувати теорію до складної задач, де експеримент демонструє нам, що саме відбувається, а теорія, підкріплена обчислювальною методикою, дозволяє знайти відповідь на питання "чому", ї, вірогідно, передбачити, що саме відбудеться далі. Вдосконалення точності методів та зрост продуктивності обчислювальної техніки привели до можливості проведення високоточних розрахунків міжатомної взаємодії і параметрів локального близького порядку в складних багатокомпонентних кристалічних та нано системах. Це дозволило перейти до рішення ряду важливих прикладних задач матеріалознавства, таких, як аналіз і прогнозування властивостей вже існуючих матеріалів, а також отримання унікальної інформації для експериментальних досліджень із створення нових матеріалів. У дисертаційній роботі Назарія Романовича МЕДЮХА такий підхід використано для дослідження «із перших принципів» твердих розчинів на основі діборидів і карбідів перехідних металів та карбіду кремнію. Ці матеріали привертують велику увагу дослідників через свої унікальні фізичні властивості, а

саме: високе значення твердості та температури плавлення, значну корозійну стійкість в агресивних середовищах, хімічну інертність. Механізми стабілізації та фазові переходи в невпорядкованих твердих розчинах (сплавах) на основі сполук перехідних металів є мало дослідженими, а їхнє розуміння є дуже важливим, оскільки воно дає можливість передбачити експлуатаційні характеристики багатокомпонентних матеріалів і може бути корисним при розробці нових надтвердих матеріалів. Зважаючи на те, що карбідні сплави теоретично майже не вивчались і існує багато прогалин у їх вивчені, дисертаційна робота є **актуальною**.

Актуальність даної роботи також підтверджується тим, що дослідження були проведені в рамках відомчих тем Інституту проблем матеріалознавства НАНУ: III-9-15 «Вплив умов синтезу наnanoструктуру та властивості плівок на основі тугоплавких боридів, силіцидів і оксидів» (2015-2017 pp.), III-7-35(Ц) «Розробка зносостійких покріттів на основі системи Al(Mg)-B-Si-C-N для довгострокового використання» (2017-2021 pp.), III-7-18 «Роль границь розділу у зміненні нових надтвердих нанокомпозитних покріттів: експеримент і теорія» (2018-2020 pp.) та згідно з контрактом Українського Науково-Технологічного Центру № 6372 «Першопринципний підхід та розробка нових надтвердих нанокомпозитних покріттів» (2018-2019 pp.).

**Обґрунтування наукових положень і висновків**, базується, перш за все, на порівнянні результатів розрахунків, отриманих в роботі, з наявними висновками інших експериментальних та теоретичних досліджень. Досягнуто якісного та кількісного узгодження з експериментальними результатами, котрі були в наявності. Висновки роботи ґрунтуються на результатах розрахунків, отриманих надійними і перевіреними методами. Деталі розрахунку цими методами (будуть описані нижче) ґрутовно представлені. Висновки роботи логічно випливають із результатів розрахунків і є добре обґрунтованими.

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, списку використаних джерел (157 найменувань) та додатків.

У **вступі** здобувач обґрунтував актуальність обраної теми досліджень, сформулював мету роботи. Об'єктом дослідження стали сплави  $TiB_2-NbB_2$ ,  $TiB_2-ZrB_2$  та тверді розчини на основі карбідів  $M1C-M2C$ , де  $M1,M2= Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta$  та  $W$ . Предметом дослідження були стабільність, механічні та термодинамічні характеристики даних матеріалів, а також фазові переходи в  $B1-SiC$ . Здобувачем сформульовані завдання, методи та основні результати дослідження, а також описана структура даної дисертаційної роботи.

У **першому розділі** здобувачем описана теорія функціоналу електронної густини, обмінно-кореляційні функціонали та метод псевдопотенціалу; розглянуті методи розрахунку фононних спектрів, а також способи генерації презентативних структур сплавів. Пояснено причини вибору тих чи інших методів, що використовувались в роботі, а також наведено загальні параметри першопринципних розрахунків.

У **другому розділі** автор пояснив механізми впливу складу на стабільність та механічні властивості твердих розчинів  $TiB_2-NbB_2$  і  $TiB_2-ZrB_2$ . Показано, що тверді

розвини  $Ti_{1-x}Nb_xB_2$  стабільні при 0 К на противагу  $Ti_{1-x}Zr_xB_2$ , які розпадатимуться згідно з бінодальним чи спінодальним механізмами на складові дібориди. Із аналізу парціальних щільностей електронних станів було показано, що тверді розвини  $Ti_{1-x}Nb_xB_2$  стабілізуються за рахунок зміщення зв'язків у z-напрямку. Прогнозовано, що зміщення твердих розвинів відносно складових діборидів не матиме місця.

**Третій розділ** присвячений дослідженню фазових переходів в кубічному карбіді кремнію при знятті тиску. Комбінуючи першопринципну молекулярну динаміку з теоретико-груповим аналізом, було показано, що існує два можливих шляхи структурних перетворень з В1-SiC в В3-SiC при декомпресії. Показано, що причиною структурних перетворень є збільшення об'єму кристалічної гратки, що призводить до конденсації певних фононних мод, і, як наслідок, до структурної трансформації.

**В четвертому розділі** вивчено стабільність твердих розвинів TiC-SiC і NbC-SiC. Показано, що тверді розвини NbC-SiC мають м'які фононні моди та пружні константи, котрі не задовольняють критерії механічної стабільності. Тож вони є динамічно та механічно нестабільними. Визначено, що тверді розвини TiC-SiC можуть існувати в В1 та в В3 структурах, і показано які з них будуть енергетично вигідними залежно від складу та температури. Враховуючи той факт, що для різного складу твердих розвинів будуть енергетично вигіднішими різні кристалічні гратки, було побудовано фазову діаграму такої системи.

**В п'ятому розділі** було проведено комплексне вивчення стабільності та механічних властивостей твердих розвинів на основі карбідів перехідних металів IV, V та частково VI груп, M<sub>1</sub>C-M<sub>2</sub>C, де M<sub>1</sub>,M<sub>2</sub>= Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta та W. залежно від складу. Виявлено основні фактори, які призводять до стабілізації чи дестабілізації твердих розвинів. Так, тверді розвини, утворені карбідами з різним числом валентних електронів (ЧВЕ), є стабільними відносно утворюючих карбідів, тоді як сплави, утворені бінарними карбідами з однаковим ЧВЕ, є нестабільними або ідеальними. Показано, що форма щільності електронних станів в області металевих смуг суттєво впливає на стабілізацію твердих розвинів.

**Достовірність і надійність отриманих автором результатів** полягає в тому, що дисертант порівнює результати досліджень з іншими даними теоретичних та експериментальних робіт. Ці порівняння вказують на їх добу узгодженість. Надійність отриманих результатів гарантована також використанням сучасних методів і теорій для проведення розрахунків «із перших принципів». Зокрема, використано першопринципний код Quantum ESPRESSO, який дає змогу проводити пошук нових структур перспективних впорядкованих і невпорядкованих матеріалів, прогнозувати термодинамічну стійкість таких матеріалів та їхні властивості. Використано також допоміжні коди, такі як PHONOPY, ElaStic, ISOTROPY, Special Quasi-random Structures, First-principles Molecular Dynamics та інші.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає у тому, що вперше пояснено механізм стабілізації і побудовано фазову діаграму твердих розвинів  $TiB_2$ - $NbB_2$  і  $TiB_2$  -  $ZrB_2$ , вивчено їхні механічні і термодинамічні властивості залежно від складу. Новим є факт встановлення механізмів структурних фазових переходів в SiC

на прикладі перетворення структури В1 типу у структуру В3. Перетворення структури В1 типу у структуру В3 типу було досліджено за допомогою першопринципної молекулярної динаміки та теоретико - групового аналізу (код ISOTROPY). Вперше проведено вивчення стабільності та механічних властивостей твердих розчинів TiC-SiC, враховуючи можливість утворення як В1, так і В3 структур. Дослідження стабільності твердих розчинів NbC-SiC показало, що вони є динамічно та механічно нестабільними. Вивчення факторів стабілізації та дестабілізації твердих розчинів карбідів переходів металів M<sub>1</sub>C-M<sub>2</sub>C, де M<sub>1</sub>,M<sub>2</sub>=Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta та W, показало, що велика різниця між об'ємами комірок вихідних компонент призводить до дестабілізації твердих розчинів, тоді як різна кількість валентних електронів буде призводити до їх стабілізації. Також було вивчено кореляцію між стабільністю твердих розчинів та їхніми механічними властивостями.

Всі основні результати дисертації опубліковані у відомих іноземних журналах, які входять до міжнародних наукометричних баз.

**Теоретичне та практичне значення отриманих результатів** полягає в тому, що методики, застосовані в даній роботі, можуть бути використані для прогнозування різних характеристик інших твердих розчинів, таких як фазові переходи, стабільність, механічні та термодинамічні властивості. Запропоновані дисертантом механізми формування властивостей тугоплавких сплавів на основі діборидів і карбідів переходів металів та SiC можуть бути корисними при розробці нових надтвердих матеріалів.

**Результати, отримані в дисертаційній роботі, в повному обсязі були опубліковані в дев'яти наукових працях.** З них шість статей у провідних іноземних журналах, проіндексованих в Scopus. Всі вони належать до першого (четири статті) та другого (две статті) квартилю (Q1-Q2). Ще три публікації є статтями у збірниках матеріалів конференцій «IEEE International Conference on Nanomaterials: Application & Properties» різних років, які теж проіндексовані в Scopus.

**Аналіз змісту** анотації засвідчує 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 МОН (Наказ МОН України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» зі змінами від 31.05.2019 №759 «Про внесення змін до наказу Міністерства освіти і науки України від 12 січня 2017 року» № 40»).

Дисертант дотримується вимог академічної добродетелі. У роботі наявні посилання на джерела інформації у разі використання ідей, формул чи висновків, отриманих іншими авторами. Автором дотримано вимоги норм законодавства про авторське право, надано повну і достовірну інформацію про результати наукової діяльності, а також використані методики досліджень.

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

## Дискусійні положення та зауваження щодо змісту та оформлення дисертації

Загалом, позитивно оцінюючи дисертаційну роботу Медюха Н.Р., варто відзначити наступні зауваження:

- Результати розрахунків не повинні залежати від розмірів модельних SQS структур. В роботі відсутнє обґрунтування вибору використаних структур (с. 39, 79, 98). Однак, наведене в дисертації порівняння отриманих наукових результатів з теоретичними та експериментальними результатами інших авторів дозволяє сподіватись, що розмір обраних дисертантом структур, найвірогідніше, є достатнім для отримання достовірних результатів.
- В роботі наводяться порівняння фазових діаграм твердих розчинів з врахуванням фононного внеску і без нього, але було б цікаво побачити порівняння ентропійного і фононного внесків між собою. (с. 56 Рис. 2.17, с. 83 Рис. 4.4 , с. 102 Рис. 5.3).
- На графіках, де зображено густина фононних станів (PHDOS), показано також зважене середнє. Хоч в тексті й приводиться загальне твердження, що чим більша PHDOS на високих частотах, тим менш від'ємним є значення вільної вібраційної енергії, але не представлені числові значення вільної вібраційної енергії, порахованої для реального PHDOS та для зваженого середнього (с. 55 Рис. 2.16, с. 82 Рис. 4.3).
- На Рис. 2.16, де зображене густину фононних станів для сплавів  $Ti_{1-x}Zr_xB_2$  п'ять графіків позначено літерами, проте не вказано, що саме вони означають. У тексті також відсутнє пояснення, так що, напевно, літери позначають сплави з різною концентрацією Zr.
- Результати, що наведено у підрозділі "2.3.2. Електронні спектри", мають скоріше описовий характер і диссонують з результатами всієї дисертації. В першу чергу це відноситься до розрахунку густини станів на рівні Фермі для твердих розчинів  $TiB_2-NbB_2$ . Ця величина важлива, головним чином, для моделювання транспортних властивостей та розрахунків електрон-фононної взаємодії у кристалічних матеріалах, що не є метою дисертації. Оцінка густини станів на рівні Фермі потребує дуже високої точності розрахунків і є самостійною задачею.
- Аналіз електронної структури сплавів, що наведений у підрозділах "2.3.2. Електронні спектри" (с.43) та "5.3.3. Вплив електронної структури на стабільність твердих розчинів" (с.104) є досить поверховим. Необхідно скористатись індикатором хімічного зв'язку COHP (Crystal Orbital Hamilton Populations) для аналіза електронної структури у термінах зв'язуючих та антизв'язуючих станів (R.Dronskowski, P.E.Blöchl, J. Phys. Chem. 97(33) (1993) 8617. S.Maintz, V.L.Deringer, A.L.Tchougreeff, and R.Dronskowski, Journal of Computational Chemistry 2016, 37, 1030).

- Просторовий розподіл величин модулів пружності (с.48 Рис. 2.9, с.59 Рис. 2.20) не дає ніякої додаткової інформації, адже коефіцієнти анізотропії вже вказані в тексті, тобто, ці графіки можна було не наводити.
- На Рис. 2.3 і у всіх інших главах енергія змішування позначається  $E_{mix}$ , в той час як на Рис. 2.15 використовується позначення  $\Delta E$ .

### **Загальний висновок та оцінка дисертації**

Дисертаційна робота Назарія Романовича МЕДЮХА на тему «Стабільність та властивості твердих розчинів на основі боридів і карбідів перехідних металів та карбіду кремнію: першопринципні дослідження» є оригінальним, самостійним та завершеним науковим дослідженням, виконаним на високому рівні та належним чином оформленім. Автор розв'язав декілька актуальних задач в галузі природничих наук, причому основні результати роботи повною мірою опубліковані в провідних закордонних фізичних журналах.

Таким чином, я вважаю, що дисертаційна робота Медюха Н.Р. на тему «Стабільність та властивості твердих розчинів на основі боридів і карбідів перехідних металів та карбіду кремнію: першопринципні дослідження» відповідає галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали», вимогам Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах), затвердженого Постановою Кабінету міністрів України від 23 березня 2016 року № 261 (зі змінами і доповненнями від 03 квітня 2019 року № 283), п.10 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167, а її автор – Медюх Назарій Романович, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

### **Офіційний опонент**

кандидат фізико-математичних наук,

старший науковий співробітник

Інституту металофізики імені Г.В. Курдюмова

НАН України

Андрій Миколайович ТИМОШЕВСЬКИЙ

Підпис Тимошевського Андрія Миколайовича затверджую,

Учений секретар Інституту металофізики

ім. Г.В. Курдюмова НАН України

кандидат фізико-математичних наук



Марина Іванівна САВЧУК