

## О Т З Ы В

официального оппонента о диссертационной работе Соколова Дениса Николаевича «ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССАХ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ: ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ» представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

### **1. Актуальность темы исследования.**

Разработка наноразмерных рабочих элементов в электронике требует знания свойств наночастиц, в частности термодинамических и структурных характеристик. Особый интерес представляют структурные переходы, обусловленные изменением температуры. Важно определение возможности применимости понятий как «термодинамическая фаза», «фазовый переход», «плавление», «кристаллизация» к кластерам и наночастицам. Интерес к металлическим нанокластерам возрос в связи с новыми перспективами их применения в нанотехнологии, включая технологические процессы, связанные с получением и использованием наночастиц. В настоящее время актуально развитие методов компьютерного моделирования и их верификация в сравнение получаемых результатов с имеющимися экспериментальными данными. Такой подход позволяют прогнозировать термодинамические и структурные свойства наночастиц.

Исследования в фазовых и структурных превращениях в наночастицах представляют интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

## **2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.**

Основные положения, выносимые на защиту, а также выводы и рекомендации, сделанные по главам, основаны на тщательном анализе литературных источников (физики конденсированного состояния, размерные зависимости термодинамических и структурных характеристик, структурные переходы, фазовые и структурные превращения, плавление и кристаллизация, прогнозирование термодинамических и структурных свойств наночастиц). Библиография включает значительную часть публикаций в указанных областях.

Построение диссертации позволяет отследить всю последовательность рассуждений автора. Тема исследования связана с вопросами, лежащими в нескольких областях знаний, таких как: физики конденсированного состояния - термодинамические и структурные характеристики металлических наночастиц и нанообъектов, методов расчета, моделирования. Соискатель провел довольно тщательный отбор материалов, позволивший ему обосновать предлагаемые им новые решения на основе известных положений указанных выше отраслей науки.

Достоверность результатов обусловлена тем, что проведены сравнения полученных результатов с экспериментальными и теоретическими результатами других авторов, а также с результатами компьютерного атомистического моделирования. Данные, иллюстрирующие эту часть работы, в диссертации представлены достаточно полно (с. 127-130; с. 138).

Полученные размерные зависимости температур плавления пленок меди и олова на границе с тем же металлом при наличии скин-слоя апробированы по экспериментальным макроскопическим значениям температуры плавления.

Следует отметить последовательность и обоснованность ряда принципиальных этапов в получении размерных зависимостей теплоемкости и удельной избыточной поверхностной энергии наночастиц для различных материалов: золота, меди, алюминия и кобальта.

Представлены результаты расчетов макроскопического значения поверхностного натяжения, параметра Толмена и коэффициента пропорциональности  $K$  в формуле Русанова для нанокпель алюминия при температуре 1000 К с использованием различных потенциалов: Шоммерса, Морса и Шиффа.

Следует обратить внимание на предлагаемую физическую интерпретацию эволюции мгновенных конфигурации атомов в процессе нагревания и охлаждения кластера при различных температурах. Показано, что нанокластер факторизуется на две части – внутренние атомы, представленные ГЦК-структурой, и поверхностные, которые невозможно распознать, а также ГПУ-атомы. После фазового перехода доля атомов с нераспознанной структурой колеблется около 100%, что свидетельствует о переходе нанокластера в жидкое состояние.

Приведенные факты позволяют сделать вывод о достаточной степени обоснованности выводов и рекомендаций диссертации.

**3. Достоверность основных теоретических положений работы** следует из сравнением полученных результатов с экспериментальными, теоретическими и с результатами компьютерных экспериментов других авторов.

Таким образом, можно сделать вывод, что результаты компьютерных экспериментов, вынесенные на защиту, имеют высокую степень достоверности.

**4. Научная новизна результатов**, представленных в диссертации, заключается в том, что:

- Для полученных размерных зависимостей температуры плавления и кристаллизации установлено наличие точки пересечения в области размеров до 0,7 – 0,8 нм. Кроме того, для нанокластера меди, состоящего из 1505 атомов (радиус порядка 2 нм), впервые с использованием метода Монте-Карло обнаружена вторая точка пересечения размерных зависимостей. Установлены

температурные границы гистерезиса при плавлении и кристаллизации нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта. Показано, что с увеличением размера кластера ширина области гистерезиса растет и при некотором критическом размере нанокластера резко уменьшается, что, по-видимому, соответствует переходу от нанофазы к макроскопическому состоянию.

- Получены размерные зависимости теплоемкости наночастиц золота, меди и кобальта, отмечено, что при малых размерах эта зависимость может иметь немонотонный характер, а также определены размерные зависимости удельной избыточной поверхностной энергии для нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта.
- На основе сравнения приведенной плотности для массивной фазы и приведенной локальной плотности нанокластера установлено, что для исследуемых нанокластеров вблизи точки плавления существует область предплавления, характеризующаяся наличием поверхностного слоя – «жидкой шубы» толщиной .
- Предложен термодинамический подход к исследованию размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, теплоты плавления, удельной свободной поверхностной энергии наночастиц металлов, в частности описание взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов, а также его распространение для исследования размерной зависимости температуры плавления тонких пленок.
- Установлена возможность качественного различия вида размерных зависимостей температур плавления от толщин пленок для металлических пленок нанометрового диапазона размеров.

## **5. Значимость для практики результатов работы.**

Практическая ценность работы состоит в том, что разработанные в диссертации методы расчета адсорбционных характеристик могут быть использованы в процессах как спонтанной коалесценции, так и технологической нанопайки.

Исследование размерной зависимости удельной свободной поверхностной энергии позволяет, в частности, исследовать условия механической стабильности наночастиц.

## **6. Апробация результатов и публикации.**

Основные положения и результаты диссертации опубликованы в 42 печатных работ, из них 22 статей в изданиях из перечня ВАК и неоднократно докладывались на российских и международных конференциях.

Содержание автореферата полностью отражает основные идеи, методы и результаты, полученные в диссертации.

## **Замечания по диссертационной работе.**

1. Утверждение диссертанта «Оригинальность нашего подхода к атомистическому моделированию обуславливается также использованием собственных тщательно разработанных и апробированных компьютерных программ.» (автореферате (с. 3)) носит неопределенный, эмоциональный характер в связи с неопределённостью в дальнейшем толкования терминов «тщательно разработанных и апробированных компьютерных программ.», не традиционных в области программной инженерии.
2. В определении предмета исследования (автореферате (с. 4)) к управляющим параметрам отнесены: размер, температура, форма, дефекты, тип кристаллической решётки, наличие подложки. Однако отсутствует определения значимости каждого из указанных факторов по степени влияния на термодинамические и структурные характеристики металлических наночастиц и

нанообъектов . В дальнейшем изложении не приведен пример целенаправленного изменения формы и оценки этого управляющего воздействия.

3. В автореферате (с. 8) указано, что достоверность результатов «результаты исследований были получены в рамках выполнения работ диссертантом по грантам». На наш взгляд достоверность и апробация или дополнительное рецензирование (отчет по гранту) результатов исследований связанные, но не тождественные понятия.
4. Полученные размерные зависимости температур плавления для нанокластеров золота различными методами (автореферат рис.9) и их сравнение с экспериментальными данными не позволяет оценить их достоверность из-за значительного разброса температур в диапазоне от 300 К до 600 К.
5. Редакционные замечания - по автореферату: отсутствует определение сокращения ГЦК с. 4; ГПУ с.6; определения зависимости  $T_m(h)$  с.6; на рис.1 с.11. не приведены обозначения двух кривых; текст «На рис. 12 представлен процесс охлаждения » с.15 не соответствует подписи рис. 12 «Структурная эволюция нанокластера...»;

### **Заключение.**

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки работы в целом.

По объему проведенных исследований и значимости полученных результатов диссертация является законченной работой. Актуальность рассмотренных задач, новизна и важность представленных результатов позволяют считать, что предлагаемая диссертационная работа соответствует требованиям и критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842), а ее автор, Соколов Денис Николаевич заслуживает

присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Заведующий кафедрой

Тверского государственного технического университета

доктор физ.-мат. наук, профессор



А.Л. Калабин

Калабин Александр Леонидович

170024 г. Тверь пр. Ленина д.25, ТвГТУ, корп. ХТ, ауд. 303

[kalabin@tstu.tver.ru](mailto:kalabin@tstu.tver.ru)