

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Соколова Дениса Николаевича «Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

В настоящее время применение активных и пассивных наноразмерных рабочих элементов в электронике и других направлениях нанотехнологий требует знания свойств наночастиц, в частности размерных зависимостей термодинамических и структурных характеристик. При этом известно, что экспериментальные исследования наночастиц и наноструктур являются как правило затруднительными и дорогостоящими. Необходимо также отметить, что современные технологии пока еще не позволяют исключить все трудности при проведении экспериментальных исследований, в частности обеспечить достоверность и надежность экспериментальных результатов. В связи с этим использование различных методов компьютерного моделирования и сравнение получаемых результатов, в том числе с имеющимися экспериментальными данными, позволяют прогнозировать термодинамические и структурные свойства наночастиц, что является актуальным как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Целью данной работы являлась разработка комплекса методик получения в результате моделирования методом Монте-Карло термодинамических и структурных характеристик металлических наночастиц, а также дальнейшее развитие теоретических подходов к исследованию соответствующих размерных зависимостей. В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Разработка достаточно универсальной компьютерной программы, позволяющей осуществлять моделирование методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта (при этом предусмотрена возможность использования и ряда других потенциалов взаимодействия), изучить поведение термодинамических и структурных характеристик в свободных наночастицах и в ряде модельных наносистем, которые могут иметь практические технологические приложения (определение температурных и размерных интервалов для технологического использования наночастиц;

моделирование процесса коалесценции металлических наночастиц и изучение равновесной формы перешейка, возникающего в процессе коалесценции; расчет избыточной свободной энергии и расклинивающего давления манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами; моделирование взаимодействия зонда различной конфигурации сканирующего туннельного микроскопа с поверхностью образца и ряд других);

2. Разработка пакета вспомогательных, но важных компьютерных программ, предназначенных для визуализации результатов компьютерных экспериментов и изучения структурных характеристик наночастиц (первого координационного числа, радиальной функции распределения, локальной плотности);

3. Разработка алгоритмов и программ для визуализации и анализа наночастиц на присутствие других структур (т.е. идентификация иного порядка взаимного расположения атомов), кроме исходной – ГЦК структуры, включая методику исследования изменения формы и структурных характеристик наночастиц при фазовом переходе кристалл – жидкость;

4. Сравнение результатов моделирования методом Монте-Карло плавления и кристаллизации металлических наночастиц (золота, меди, алюминия и кобальта), в части поведения размерных зависимостей термодинамических характеристик, а также исследование структурных превращений в металлических наночастицах;

5. Исследование влияния поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц металлов при фазовом переходе плавление – кристаллизация;

6. Описание термодинамического подхода 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 распространение термодинамического подхода к проблеме размерной зависимости температуры плавления тонких пленок.

Научная новизна работы:

1. Впервые проведено сравнение результатов моделирования методом Монте-Карло плавления и кристаллизации металлических наночастиц (золота, меди, алюминия и кобальта) в части поведения размерных зависимостей термодинамических и структурных характеристик, а также исследование структурных превращений в металлических наночастицах. 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. Полученные размерные зависимости температур плавления и кристаллизации с хорошей точностью предсказывают макроскопическую температуру плавления для металлических частиц в исследуемом диапазоне размеров. 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.

2. С использованием метода Монте-Карло 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. При уменьшении размеров нанокластеров зависимость содержит линейный участок, который может быть описан своеобразным аналогом линейной формулы Русанова для поверхностного натяжения.

3. Впервые методом Монте-Карло изучен процесс эволюции структуры нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта и исследована возможность сосуществования различных структур до разрушения кристаллической решетки и ее восстановления в процессе кристаллизации.

4. Показано, что при фиксации фазового перехода по температурным зависимостям первого координационного числа и удельной теплоемкости температуры фазового перехода несколько выше для случая плавления и несколько ниже для случая кристаллизации, чем соответствующие температуры, установленные по калорическим зависимостям потенциальной энергии. Таким образом, можно говорить о некоторой температурной зоне плавления и кристаллизации, т.е. выделять температуры начала и конца плавления и соответственно начала и конца кристаллизации.

5. 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 , а также приведено теоретическое обоснование того факта,

что, в частности, для описания размерных зависимостей теплоты плавления и кристаллизации необходим учет в качестве параметров модели величины скин-слоя.

6. Установлена возможность формирования отдельных зон – полосовых структур, в которых представлена лишь одна определенная конфигурация атомов (ГЦК, ГПУ и др.) в области, последующей после фазового перехода кристаллизации системы.

7. Впервые проведено исследование влияния поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц металлов при фазовом переходе плавление – кристаллизация на примере нанокластеров алюминия;

8. Представлено описание термодинамического подхода 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 распространение термодинамического подхода для исследования размерной зависимости температуры плавления тонких пленок.

9. Проведена апробация термодинамического рассмотрения проблемы взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц.

10. Установлена возможность качественного различия вида зависимостей для металлических пленок нанометрового диапазона размеров, которые могут отвечать как уменьшению, так и росту температуры плавления с уменьшением толщины пленки.

Практическая значимость изучения термодинамических и структурных характеристик наночастиц при фазовом переходе 1 рода – плавление/кристаллизация связана в первую очередь с необходимостью определения интервала (температурного и размерного) штатного функционирования рабочих элементов наноэлектронных схем и иных устройств, в частности элементов памяти нового поколения, а также широкими перспективами применения наночастиц в различных областях нанотехнологии.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, приложения, а также списка цитируемой литературы, включающего 329 наименований. Объем работы составляет 239 страниц, включая 111 иллюстраций и 10 таблиц.

Во введении показана актуальность темы диссертации и приведен краткий

обзор статей, описывающий как современное состояние в данной области исследований, так и конкретное место, которое данная работа занимает в ней. Здесь же сформулированы цель и задачи диссертации, перечислены полученные результаты, продемонстрирована их научно-практическая ценность, а также показаны их обоснованность и достоверность, а также приведены положения, выносимые на защиту, кратко описано содержание разделов диссертации.

В первой главе представлен детальный обзор основных вычислительных и экспериментальных методов, используемых при моделировании конденсированных сред и наносистем. Приведены отдельные результаты рассмотрения поведения наночастиц при фазовом переходе I рода, полученные классическими методами моделирования. Описаны также основные соотношения теоретического рассмотрения размерной зависимости температуры плавления, а также экспериментальные исследования плавления и кристаллизации наночастиц.

Во второй главе изложена методика проведения компьютерного эксперимента по моделированию термодинамических и структурных характеристик нанокластеров ГЦК металлов методом Монте-Карло, в частности описана возможность применения потенциала Гупта для описания межмолекулярного взаимодействия в металлических системах, подробно изложен алгоритм компьютерной программной оболочки X-Shell для моделирования термодинамических и структурных характеристик при фазовом переходе первого рода для ГЦК нанокластеров металлов. Кроме того, рассмотрены важные в методическом плане вопросы, а именно приведены результаты исследования изменения формы и структурных характеристик наночастиц при фазовом переходе кристалл – жидкость, рассмотрен вопрос идентификации фазового перехода первого рода в нанокластерах металлов. Особое внимание уделено практическим аспектам моделирования фазовых переходов первого рода в нанокластерах металлов.

Третья глава посвящена непосредственному описанию результатов компьютерного эксперимента по моделированию термодинамических и структурных характеристик при фазовом переходе первого рода для нанокластеров ГЦК металлов методом Монте-Карло. Проведены расчеты размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта, размерных зависимостей теплоемкости и удельной избыточной поверхностной энергии металлических нанокластеров. Во второй части главы проведены расчеты структурных

характеристик в металлических нанокластерах при фазовом переходе плавление – кристаллизация, а также описаны структурные превращения в металлических кластерах в процессе плавления и последующей кристаллизации. Проведено рассмотрение влияния поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц алюминия при плавлении.

В четвертой главе излагается термодинамический подход к исследованию размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, теплоты плавления, удельной свободной поверхностной энергии наночастиц металлов. Рассмотрены вопросы установления и апробации подхода, описывающего взаимосвязь размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов. Проведены расчеты размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации наночастиц металлов. Исследована размерная зависимость температуры плавления наноразмерных по толщине металлических пленок (олово, медь) на твердой подложке, включая другой тугоплавкий металл и углерод.

Достоверность результатов работы, на мой взгляд, обуславливается:

1. тщательным тестированием программы для моделирования термодинамических и структурных характеристик наночастиц;
2. сопоставлением полученных результатов с литературными данными: как экспериментальными, так и результатами компьютерного эксперимента.

Важно также отметить, что результаты исследований были получены в рамках выполнения работ диссертантом по грантам РФФИ № 12-03-31593 «Исследование термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов при фазовых переходах (плавление/кристаллизация) и процессах самоорганизации» (руководитель проекта), № 13-03-00119 «Атомистическое и континуальное моделирование нанокластеров и гетерогенных наносистем с различной геометрией» (исполнитель по проекту), № 16-33-00742 «Исследование и оптимизация процессов структурообразования в наночастицах и наносплавах ГЦК металлов (теория и компьютерное моделирование)» (исполнитель по проекту), а также гранта в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (исполнитель по проекту) и гранта Минобрнауки РФ по выполнению государственных работ в сфере научной деятельности (проект № 3.2448.2014/К, исполнитель по проекту).

Результаты диссертационной работы прошли апробацию на Международных и Всероссийских конференциях, симпозиумах и семинарах.

Автор имеет 22 научные статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Основные научные положения работы, а также содержащиеся в ней выводы, не вызывают сомнений.

Однако имеются некоторые вопросы и замечания по работе:

1. Как оценить при каком размере наночастицы она начинает вести себя как объемное вещество? В частности, проводились ли оценки таких размеров для размерных зависимостей термодинамических характеристик, которые исследуются в работе.
2. Модель плавления пленки в виде чередования жидких и твердых участков («зебра») недостаточно обоснована (с. 187 диссертации, рис. 94). По крайней мере, нет ссылок на литературные источники, в которых апробирован данный подход.
3. В работе предполагается возможность формирования отдельных зон – полосовых структур (с. 107 диссертации), в которых представлена лишь одна определенная конфигурация атомов (ГЦК, ГПУ и др.) в области, последующей после фазового перехода кристаллизации системы. Существуют ли этому факту экспериментальные подтверждения?
4. Для наноразмерных пленок в работе установлена возможность качественного различия вида зависимостей температуры плавления, которые могут отвечать как уменьшению, так и росту температуры плавления с уменьшением толщины пленки. Должен ли данный эффект обнаруживаться для наноразмерной системы, состоящей из ядра одного металла и оболочкой из другого металла?
5. При моделировании плавления двухслойных пленок Cu/Sn не учитывался эффект контактного плавления. Так как на диаграмме состояния со стороны олова наблюдается эвтектика с температурой плавления 227°C ($T_{\text{пл}}(\text{Sn}) \sim 232^{\circ}\text{C}$), то плавление пойдет с межфазной границы Cu/Sn, а затем жидкая контактная прослойка начнет расти как в сторону Sn, так и в сторону Cu.
6. Объем диссертации больше рекомендуемого (150 м/п стр.), соответственно отмечаются неточности по тексту, например, на стр. 193 дается ссылка на соотношение (9), что это за соотношение? В ссылках на литературу [284] (стр. 230) приводится фамилия М.Х. Шорохов, а это Шоршоров Минас Хачатурович и т.д.

Несмотря на высказанные вопросы и замечания, которые носят уточняющий характер, диссертационная работа Соколова Д.Н. является законченным исследованием. По своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа соответствует всем

требованиям ВАК и является научно-квалификационным исследованием, развивающим вопросы физики конденсированного состояния. Полученные в диссертации результаты обладают новизной и практической ценностью, опубликованные работы отражают ее основное содержание. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Автор работы, Соколов Д.Н., безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий кафедрой физики
ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский
горно-металлургический институт
(государственный технологический
университет)»

_____ В.А. Созаев

Рабочий адрес: 362021, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева, д. 44,
корпус 4

тел.: +7 (8672) 407-432

e-mail: sozaeff@mail.ru

« 4 » мая 2016 г.

Подпись Созаева В.А. верна

Ученый секретарь совета СКГМИ

_____ Л.М. Базаева