

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора физико-математических наук Полухина Валерия Анатольевича на диссертационную работу Колосова Андрея Юрьевича «Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации обусловливается достаточно широкими перспективами практического применения наночастиц и наноструктурированных материалов. Для создания и дальнейшего развития технологии получения таких материалов и использования их в качестве активных и пассивных наноразмерных рабочих элементов в электронике и других направлениях нанотехнологий необходимы фундаментальные исследования, позволяющие выявлять и обосновывать специфическое поведение и качественное различие свойств наноразмерных объектов и наносистем по сравнению с соответствующими объемными фазами. Можно согласиться с автором в том, что экспериментальные исследования наночастиц и наносистем, включая протекающие процессы их взаимодействия (коалесценция, спекание и др.), являются технологически труднореализуемыми и дорогостоящими. Теоретические же подходы к прогнозированию свойств наночастиц и наносистем пока ограничены и отвечают, как правило, простейшим моделям, что значительно уменьшает их прогностические возможности. Соответственно, применение методов компьютерного эксперимента (метод Монте-Карло и метод молекулярной динамики) для исследования процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах действительно является обоснованным и целесообразным. Еще один аспект актуальности исследований по теме данной диссертационной работы определяется тем, что четкое разграничение между коалесценцией и спеканием при рассмотрении наноразмерных систем, по-видимому, отсутствует. Это может быть связано, с одной стороны, с размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации наночастиц, с другой стороны, с наличием температурного интервала, в котором происходит так называемое «предплавление», характерное, в том числе, для металлических наночастиц. Об актуальности темы диссертации свидетельствует также то обстоятельство, что она соответствует приоритетному направлению развития науки, технологии и техники в Российской Федерации «Индустрия наносистем и материалов» и критической технологии в Российской Федерации «Компьютерное моделирование наноматериалов, наноустройств и нанотехнологий».

В качестве объектов моделирования рассматривались свободные моно- и биметаллические нанокластеры на основе золота, серебра, меди, алюминия, никеля, достаточно адекватно описываемые потенциалом сильной связи. Целью данной работы являлось разработка и реализация комплекса методик для изучения закономерностей и механизмов формирования структуры наносистем в результате моделирования методом Монте-Карло, а также исследование структурных превращений и поведения термодинамических характеристик в моно- и биметаллических наносистемах в процессе их взаимодействия при коалесценции и спекании.

Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

- во-первых, проведено исследование размерной зависимости избыточной свободной энергии манжеты, связанное с изменением размера твердых сферических наночастиц при условии постоянства объема манжеты жидкости, и предложена методика оценки границ стабильности манжеты жидкости на основе анализа изотерм расклинивающего давления.

- во-вторых, проведено моделирование процессов коалесценции и спекания между моно- и биметаллическими наночастицами, а также наносистемами различной конфигурации и состава методом Монте-Карло. Компьютерный эксперимент позволил выявить особенности коалесценции различных металлов при изменении расстояния между наночастицами, а также геометрических и структурных характеристик в начальных конфигурациях.

- в-третьих, было установлено, что размерные зависимости термодинамических характеристик, в частности теплот плавления и кристаллизации, также могут быть фактором как ускоряющим процесс коалесценции, так и замедляющим его.

- в-четвертых, численно установлены коэффициенты диффузии для различных металлов (золото, медь, платина) в наноразмерном диапазоне, а также учтено влияние вакансий на процессы поверхностной и объемной диффузии.

- в-пятых, для биметаллической наносистемы Ni-Cu описан способ ее формирования, который может быть использован для разработки эффективных методов синтеза полиметаллических наноматериалов различных композиций по составу. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными (изучены с использованием методик просвечивающей электронной сканирующей спектроскопии высокого разрешения, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии) для биметаллической наносистемы Ni-Cu, полученной методом горения в воздушной среде.

Кроме того, впервые процессы коалесценции и спекания рассмотрены с точки зрения управляемых процессов с целью их

применения в качестве механизма нанопайки. Найдены диапазоны температур, при которых наноконтакты остаются стабильными по составу и устойчивыми по отношению к разрушению.

Теоретическая и практическая значимость работы обусловлена следующим, отмечу лишь самые важные аспекты:

1. Известно, что результаты исследования размерных зависимостей термодинамических и структурных характеристик моно- и биметаллических наночастиц различной формы уже находят практическое применение в процессах спонтанной и управляемой коалесценции, технологии нанопайки, представляющих интерес для нанoeлектроники и для развития технологии синтеза нанокomпозиционных материалов.

2. Были проведены численные оценки отношения энергии границы зерен к поверхностной энергии на основе анализа изменения двугранного угла манжеты между наночастицами в процессе коалесценции.

3. Установленные закономерности процессов коалесценции и спекания моно- и биметаллических наночастиц различной формы и наносистем необходимо учитывать для корректного определения размерных и температурных интервалов для штатного функционирования устройств на основе наноразмерных элементов, а при оценке стабильности наноструктурированных материалов.

4. Очевидно, что адсорбционные и каталитические свойства и коррозионная стойкость биметаллических наночастиц значительно зависят от величины удельной поверхности на единицу объема или веса. Удельная поверхность для наночастиц является размерно-зависимой величиной и в большей степени зависит от развитости поверхности, которая в свою очередь определяется условиями получения биметаллических наноструктур.

Диссертационная работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, а также списка цитируемой литературы, включающего 187 наименований.

Перейдем к анализу содержания диссертационной работы А.Ю. Колосова по главам.

Глава 1 посвящена обзору основных направлений исследования процессов коалесценции и спекания, в частности подробно описаны стадии формирования манжеты и доминантные механизмы спекания между сферическими наночастицами.

В Главе 2 описана методика проведения компьютерного эксперимента по моделированию термодинамических и структурных характеристик нанокластеров металлов с использованием метода Монте-Карло (используется схема Метрополиса), описана возможность применения потенциала Гупты (потенциала сильной связи) для описания

межатомного взаимодействия в металлических системах. Рассмотрен алгоритм ПО Metropolis, его возможности, а также дополнительное программное обеспечение для проведения моделирования и анализа результатов. Проведена оценка двугранных углов манжеты в процессе коалесценции наночастиц.

Глава 3 посвящена непосредственному описанию результатов компьютерного эксперимента методом Монте-Карло по моделированию процесса коалесценции для наночастиц металлов. Отдельные результаты были получены с использованием метода молекулярной динамики.

Хотелось бы отразить наиболее важные результаты:

- описанные размерные эффекты, связанные с изменением размера твердых сферических наночастиц при условии постоянства объема манжеты жидкости;

- установленные закономерности изменения термодинамических и структурных характеристик в процессе коалесценции для нанокластеров металлов различной геометрии;

- установленные закономерности процесса коалесценции моно- и биметаллических наносистем (для меди, никеля и алюминия), выявленные особенности формирования наночастиц металлов;

- описание оценки влияния размерных зависимостей термодинамических характеристик компонентов на процесс коалесценции в моно- и биметаллических наночастицах;

- моделирование процесса гетеродиффузии в наночастицах Януса;

- моделирование стадий формирования биметаллических наночастиц Ni-Cu и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными для биметаллической наносистемы Ni-Cu, полученной методом горения в воздушной среде.

Материалы диссертации были опубликованы в 80 печатных работах. Из них 22 в рецензируемых научных изданиях (включая издания, входящие в международные базы данных Scopus и Web of Science), одобренных ВАК РФ, а также 6 свидетельств о регистрации программ на ЭВМ. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Однако по диссертационной работе имеются следующие **замечания и вопросы:**

1. Для моделирования металлических систем автор использовал многочастичный потенциал Гупты (потенциал сильной связи). Следовало бы более детально обсудить выбор потенциалов межатомного взаимодействия, а также оценить их адекватность в применении для наноразмерных объектов.

2. Во введении диссертационной работы и на с. 9 автореферата в

разделе достоверность результатов указано, что «результаты исследований были получены в рамках выполнения работ диссертантом по грантам». На мой взгляд, достоверность и апробация или дополнительное рецензирование (отчет по гранту) результатов исследований связанные, но не совсем тождественные понятия.

3. Автор делает вывод (см. на с. 14-15 автореферата), что «на скорость протекания процесса коалесценции будет также влиять величина межфазного натяжения и соответствующий размерный эффект». Однако в работе это оценивается лишь косвенно через выражение для двугранного угла (с. 12 автореферата).

4. В пятом выводе как в диссертации, так и автореферате, по-видимому, неправильно дана ссылка на собственную работу [Sdobnyakov, N. Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles / N. Sdobnyakov, A. Khort, V. Myasnichenko, K. Podbolotov, E. Romanovskaia, A. Kolosov, et al. // Computational Materials Science. – 2020. – V. 184. – Art. № 109936. – 12 p.]. В диссертации это ссылка 179, в автореферате 13.

5. В диссертационной работе, как и в вышеназванной статье в журнале Computational Materials Science, при моделировании исследуются свободные наночастицы, при этом эксперимент проводится на подложке. Возможность влияния подложки на закономерности процессов коалесценции и спекания прямо не обсуждается.

Несмотря на высказанные вопросы и замечания, которые носят уточняющий характер, диссертационная работа Колосова А.Ю. является законченным исследованием. Приведенные замечания не изменяют общей положительной оценки диссертационной работы и не снижают ее ценность.

Диссертационная работа выполнена на актуальную тему, обладает научной новизной, практической ценностью, является самостоятельной и законченной научно-квалификационной работой. Опубликованные работы отражают основное содержание диссертации. Работа выполнена на высоком научном уровне и вносит существенный вклад в представления о закономерностях процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наночастицах. Результаты, полученные автором, достоверны, выводы обоснованы. Диссертационная работа отвечает критериям «Положения о присуждении ученых степеней» (п. 9 – п. 14), утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 (с изменениями), соответствует паспорту специальности научных работников «Физика конденсированного состояния», а ее автор, Колосов Андрей Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по

специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:
доктор физико-математических наук,
Заслуженный деятель науки РФ,
ведущий научный сотрудник
лаборатории гидрометаллургии
ФГБУН «Институт металлургии
Уральского отделения
Российской академии наук»

В.А. Полухин

«18» 10.02.2020 г.

Рабочий адрес: 620216, Екатеринбург, улица Амундсена, 101

Телефон 8982626-90-81

e-mail: p.valery47@yandex.ru

Подпись ведущего научного сотрудника

ИМЕТ УрО РАН, доктора физико-математических наук

Полухина Валерия Анатольевича

Ученый Секретарь ИМЕТ УрО РАН
подтверждаю, ст.н.с. , к.х.н.

Долматов А.В.