

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Арефьевой** Людмилы Павловны «Межфазные характеристики металлических нанокристаллов и тонких пленок на границах с вакуумом, расплавом и полярной органической жидкостью», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

Диссертационная работа Арефьевой Л.П. посвящена развитию методов расчета межфазной энергии и работы выхода электрона металлических макро- и нанообъектов на различных границах раздела фаз и методики экспериментального определения относительной межфазной энергии в твердых системах, включая ориентационную зависимость для металлических кристаллов.

Актуальность темы данной работы обуславливается, прежде всего, повышенным интересом к наноматериалам, уникальные свойства которых во многом определяются поверхностью. Измерения межфазной энергии металлических объектов, тем более изучение размерной зависимости, с технической точки зрения значительно затруднены и ограничены интервалами рабочих температур. Как следствие, необходимы теоретические методы, позволяющие корректно описывать зависимость поверхностных свойств металлов от размера, внешних факторов и среды. В настоящее время имеется несколько методов, в рамках которых возможно проводить расчеты межфазной энергии и работы выхода электрона из металла.

В настоящей диссертации электронно-статистическая теория Томаса-Ферми получила развитие и обобщение. Диссертантом выполнено комплексное, всестороннее исследование межфазных свойств различных групп металлов, начиная с щелочных и заканчивая переходными, с учетом наноразмерных эффектов.

Диссертация, в соответствии с требованиями ВАК РФ, содержит введение, включающее, в том числе, научную новизну, практическую значимость, описание личного вклада автора, апробацию и полноту

публикаций результатов работы. Диссертация содержит шесть глав, изложенных на 326 страницах машинописного текста, 175 рисунков, 27 таблиц и список литературы из 445 наименований, а также 7 приложений.

Работа хорошо апробирована. Ее основные результаты были представлены на российских и международных конференциях и симпозиумах и опубликованы в 60 научных работах, включая 30 изданий из Перечня ВАК РФ и международных реферативных баз и систем цитирования.

Во **введении** обоснованы актуальность и степень разработанности темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, показана научная и практическая значимость результатов, описан личный вклад соискателя, приводится информация об апробации работы и публикации результатов.

Первая глава диссертации представляет собой обзор теоретических и экспериментальных методов определения межфазной энергии и работы выхода электрона металлических материалов и описания ее анизотропии, температурной, концентрационной и размерной зависимостей, влияние внешней среды.

В обзоре охвачено 360 работ, посвященных измерению и расчету межфазной энергии металлов на границе с вакуумом, собственным расплавом, другим металлом, диэлектрической средой и ее размерной зависимости. Показано, что наблюдается большой разброс данных, полученных разными авторами с помощью различных методов, и несогласованность в описании ориентационной зависимости межфазной энергии металлов на разных границах контакта.

Во **второй главе** диссертации электронно-статистический метод расчета поверхностной энергии металлических кристаллов, основанный на теории Томаса-Ферми, развит и распространен на случай межфазной границы контакта «тонкая пленка металла – вакуум». Учтены вклады дисперсионного, поляризационного и осцилляционного взаимодействий ионов поверхностного слоя. Получены выражения для описания энергии связи кристаллической решетки сплавов на основе переходных металлов, размерной и

концентрационной зависимостей поверхностной энергии. Проведены расчеты размерной, ориентационной, температурной и концентрационной зависимостей поверхностной энергии тонких пленок d- и f-металлов. Оценено влияние одноосной упругой деформации на поверхностную энергию граней тонких пленок металлов с кубическими структурами.

В третьей главе на основании электронно-статистического метода разработана и опробована методика расчета ориентационной и размерной зависимостей межфазной энергии нанокристаллов на границе с собственным и несобственным расплавами. Оценки анизотропии межфазной энергии проводились для нанокристаллов d- и f-металлов, а также их сплавов, на границе с собственным расплавом и расплавами щелочных, щелочноземельных и благородных металлов. Анализ полученных результатов показывает, что разработанная методика дает значения межфазной энергии металлов на границе с расплавами, согласующиеся с имеющимися экспериментальными данными для поли- и монокристаллов.

Четвертая глава посвящена разработке на базе электронно-статистической теории метода расчета межфазной энергии металлических нанокристаллов и тонких пленок на границе контакта с полярным органическим диэлектриком. В качестве полярного диэлектрика рассматривались многоатомные спирты (диолы), имеющие широкое применение в разных отраслях промышленности. Предложено выражение, позволяющее учесть вклад поляризации атомов в двойном электрическом слое. Апробация проводилась на примере тонких пленок и нанокристаллов кобальта. Полученные зависимости межфазной энергии от диэлектрической проницаемости диолов согласуются с экспериментальными данными по стабилизации золь кобальта этиленгликолем.

В пятой главе с помощью электронно-статистической теории установлена связь между анизотропией поверхностной энергии и работы выхода электрона, а также проанализировано влияние температуры на величину работы выхода электрона. Оценена анизотропия поверхностной

энергии аллотропных модификаций 5f-металлов с ОЦК, ГЦК, ГПУ и низкосимметричными кристаллическими решетками.

В **шестой главе** диссертации разработана и апробирована методика оценки анизотропии межфазной энергии и эффективного контактного угла на границе раздела «частица-подложка». Значения эффективного контактного угла и отношение межфазных энергий получены по экспериментальным данным геометрических характеристик частиц на ориентированных подложках для систем с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). В частности, этим методом исследовались эффективные контактные углы в системах In-Si(111), Ni-Si(111), осажденных в вакууме, Cu-Si(100), Co-Si(100), стабилизированных органическими соединениями. Полученные результаты показывают, что предложенная методика позволяет корректно описывать межфазную энергию и явление смачивания в твердой системе.

Диссертантом проведен тщательный анализ полученных результатов и сделаны интересные и важные с научной и практической точек зрения обобщения и выводы.

К наиболее важным результатам диссертационной работы, наряду с развитием теории межфазных явлений, также относятся количественные оценки поверхностной энергии тонких пленок.

В **заключении** автором приведены основные результаты и сформулированы выводы по диссертационной работе.

Полученные в диссертации результаты являются достоверными, а сделанные выводы обоснованными, что определяется использованием современных теоретических и экспериментальных методов исследования, согласием полученных результатов с известными экспериментальными данными и современными теоретическими представлениями о свойствах наномасштабных объектов и процессах, происходящих в них.

Судя по обзору (глава 1) и последующему тексту диссертации, автор достаточно полно ознакомлен с современной научной литературой, связанной с областью исследований. Следует отметить, что в процессе подготовки

диссертации был проделан большой объем работы, связанный как с вычислениями и обработкой результатов эксперимента, так и с их наглядным представлением.

Все представленные в диссертации результаты, а также сформулированные соискателем научные положения, являются **новыми** и оригинальными. **Научная новизна** представленных результатов заключается в том, что разработанный метод позволяет проводить оценки размерной, температурной, концентрационной и ориентационной зависимости межфазной энергии металлических макро-, микро- и нанообъектов переходных металлов и рассматривать влияние на них внешней среды. Экспериментальный метод оценки анизотропии относительной межфазной энергии в твердой системе также является оригинальным и может применяться для разных систем не зависимо от технологии их получения.

Диссертационная работа Арефьевой Л.П. выполнена на высоком научном и методическом уровне с применением современных методов исследования и обработки результатов, что значительно повышает **достоверность** основных выводов и результатов. Также достоверность результатов экспериментов подтверждается использованием современного высокотехнологичного оборудования, прошедшего поверку, и использованием стандартных методик получения морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

В результате большой многолетней и целеустремленной работы диссертантом получены существенные теоретические и экспериментальные данные, отличающиеся надежностью и достоверностью.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов заключается в том, что развитый метод расчета межфазной энергии металлов является достаточно универсальным, позволяет анализировать размерную, температурную, ориентационную и концентрационную зависимости межфазной энергии металлических систем разной мерности на разных границах раздела. Предложенный метод измерения межфазной энергии и

эффективного контактного угла позволяет описывать явление смачивания в твердой системе.

В то же время, к диссертационной работе имеется несколько замечаний:

1. Безусловно, автор работы имеет свое виденье структуры и последовательности изложения материала. Но, я считаю, было бы уместно привести более полное описание электронно-статистического метода, возможно даже в отдельной главе работы и в хронологическом порядке, для улучшения понимания и большей наглядности развития метода от его истоков и до момента, когда автор начала применять его к рассматриваемым в диссертации объектам.

2. Межфазная энергия металлических наночастиц, окруженных жидкой фазой, описывалась и оценивалась в предположении, что жидкая фаза полностью смачивает поверхность твердой фазы. Однако, это не всегда так. Полезно было бы учесть величину эффективного контактного угла либо хотя бы провести его оценку исходя из полученных автором результатов с помощью известного выражения Юнга.

3. При расчетах межфазной энергии сплавов не учтены явления сегрегации и релаксации поверхности, хотя они могут вносить значительный вклад в формирования поверхности и ее силовые и энергетические характеристики. Например, сегрегация в предельном случае приводит к появлению структуры ядро-оболочка и Янус-структуры.

4. Из текста работы не понятно, почему для апробации экспериментальной методики измерения межфазной энергии были выбраны частицы меди и кобальта, стабилизированные органическими соединениями.

Перечисленные выше замечания, часть из которых носит рекомендательный характер, не снижают общей положительной оценки диссертационной работы.

Автореферат диссертации соответствует содержанию и структуре диссертации, полностью и правильно отражает полученные в работе результаты.

Диссертация Арефьевой Людмилы Павловны на тему «Межфазные характеристики металлических нанокристаллов и тонких пленок на границах с вакуумом, расплавом и полярной органической жидкостью», представленная на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, является завершенной научно-квалификационной работой, выполнена на высоком научном уровне, соответствует критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 года № 842 (ред. от 11.09.2021), отвечает необходимым высоким требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Диссертация соответствует научной специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния. Ее автор Арефьева Людмила Павловна заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Я согласен на обработку моих персональных данных:

официальный оппонент:



Дохов Магомед Пашевич

01.03.2022

доктор технических наук

(специальность – 1.3.8 - Физика конденсированного состояния)

профессор, ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет имени В.М. Кокова»,

ведущий научный сотрудник научно-исследовательского сектора

Адрес места работы: 360030, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, пр. Ленина, 1в

e-mail: kbgsha@rambler.ru

тел. 89289167142

