

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 автором 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 и установления размерной зависимости межфазной энергии металлических нанобъектов и работы выхода электрона металлов, которые на сегодняшний день находят все более широкое применение в различных областях промышленного производства, в особенности, в наукоемких и высокотехнологичных направлениях. Развитие нанотехнологий наиболее распространены в электротехнике материалов, металлов и полупроводников, а также построение интерфейсов нанотехнология – технология объемных материалов немислимо без детального исследования поверхностных явлений, с которыми связана представленная работа. Таким образом, **актуальность** темы работы не вызывает сомнений.

Разработка методов экспериментального изучения равновесной формы кристаллов, явления смачивания в твердых системах и анизотропии межфазных энергий необходима для дальнейшего развития технологий получения наноструктур с заданными свойствами. Проведенные исследования являются **научно значимыми**.

В работе получила развитие электронно-статистическая теория Френкеля-Гамбоша-Задумкина, базирующаяся на приближении Томаса-Ферми. Электронно-статистический метод применен автором для расчета межфазной энергии металлических нанобъектов на разных границах раздела фаз и анизотропии работы выхода электрона полубесконечных монокристаллов.

Следует отметить высокий уровень теоретических и экспериментальных исследований, проведенных автором. Интерпретация экспериментальных данных проведена на основе достаточно строгой модели равновесной формы

кристалла на подложке. Численное моделирование межфазной энергии и работы выхода электрона в рамках развитого метода выполнено с использованием корректной модели границы раздела фаз и адекватных приближениях. Автор продемонстрировала глубокое понимание используемых теоретических подходов.

Результаты, полученные в работе, и сделанные автором выводы вполне **достоверны** и достаточно **обоснованы**, обладают **новизной** и представляют несомненную **научную ценность**.

Работа построена методически правильно. Сначала в рамках электронно-статистической теории развит метод расчета размерной зависимости межфазной (поверхностной) энергии тонких металлических пленок на границе с вакуумом и построена модель расчета энергии связи сплавов переходных металлов, затем построен метод расчета межфазной энергии металлических нанобъектов на границах раздела с собственным и несобственным расплавом и полярной диэлектрической средой, далее получено аналитическое выражение связи поверхностной энергии кристаллической грани с работой выхода электрона. На каждом этапе обосновывается и демонстрируется возможность применения полученных выражений для описания межфазной энергии макро-, микро- и нанобъектов, проводится анализ поведения каждого вклада в величину межфазной энергии, проводится сравнение с данными других авторов.

Следует отметить ясный стиль изложения материала.

Диссертация Арефьевой Л.П. содержит 326 страниц, состоит из введения, 6 глав, заключения, списка цитируемой литературы из 442 наименований, включает 27 таблиц, 175 рисунков и 10 приложений. По теме диссертации опубликовано 60 работ, из которых 17 индексируются в международных реферативных базах данных и системах цитирования Scopus, Web of Science, 13 - статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 18 - в сборниках конференций.

Во **введении** автор обосновал актуальность и сформулировал основные цели работы, указал научную новизну решаемых задач, сформулировал научные положения, выносимые на защиту. Также обоснованы достоверность,

практическая и теоретическая ценность результатов, приведены сведения об апробации результатов, описан личный вклад автора.

Глава 1 представляет собой обзор теоретических и экспериментальных результатов исследования поверхностной и межфазной энергии, а также работе выхода электрона металлов, полученных разными методами. Показано, что теоретические данные о межфазной энергии и работы выхода, полученные разными авторами, значительно отличаются друг от друга и не всегда отвечают экспериментальным значениям. В то же время существующие методы определения межфазной энергии имеют значительные технические ограничения и подходят лишь для нескольких классов материалов. На основе вышесказанного автором сформулирована **цель**: разработка на базе электронно-статистического метода обобщенного метода определения размерной, концентрационной, температурной и ориентационной зависимостей поверхностной и межфазной энергий переходных металлов и сплавов на границах с вакуумом, собственным и несобственным расплавами, полярной диэлектрической жидкостью, анизотропии и температурной зависимости работы выхода электрона, разработка экспериментального метода оценки анизотропии межфазной энергии и эффективного угла смачивания в твердой системе «металлсодержащая частица-подложка», - и задачи работы.

В **главе 2** приведены модели и условия, в которых получены выражения для разных вкладов в поверхностную энергию тонких металлических пленок на границе с вакуумом. При выводе выражений учитывались все виды электрон-электронного, электрон-ионного и ион-ионного взаимодействий, зависимость электронной плотности и положения границы Гиббса от мерности объекта. Проведены расчеты и анализ размерной зависимости поверхностной энергии тонких пленок переходных металлов и сплавов на их основе. Проанализированы концентрационная, температурная и ориентационная зависимости поверхностной энергии. Важным является также возможность исследования фаз d- и f- металлов с учетом обменного характера взаимодействия неподеленных пар их валентных электронов.

В **главе 3** приведены полученные автором выражения для вкладов в межфазную энергию граней макро- и нанокристаллов на границе с

собственным и несобственным расплавов. Исследованы зависимости межфазной энергии металлов и сплавов на границе с расплавами от размера, температуры, изменения плотности при фазовом переходе кристалл- расплав. Показано, что разработанный метод достаточно универсален, корректен и пригоден для оценки указанных зависимостей макро- и нанообъектов металлов разных групп Периодической системы.

В **главе 4** изложен вывод выражения для межфазной энергии нанокристаллов и тонких пленок металлов на границе с полярным органическим диэлектриком. Проанализировано влияние величины диэлектрической проницаемости жидкости на величину межфазной энергии металлов. В качестве внешней среды рассматривались многоатомные спирты, которые используются в качестве неводных сред синтеза и стабилизации металлических наночастиц в разных отраслях техники и технологии.

В **пятой главе** в рамках электронно-статистического метода получено аналитическое выражение, связывающее работу выхода и поверхностную энергию граней и позволяющее проанализировать влияние температуры на работу выхода электрона. Проведены численные оценки и построены диаграммы анизотропии работы выхода и поверхностной энергии d- и 5f- металлов, в том числе, для аллотропных модификаций с кристаллическими решетками средних и низших сингоний.

В **шестой главе** предложен и апробирован метод анализа анизотропии относительных величин межфазной энергии и эффективных углов смачивания в системе металлсодержащий кристалл – подложка. Кристаллы индия, никеля, кобальта и меди осаждались на ориентированные кремниевые подложки разными методами. Кобальтсодержащие и медьсодержащие частицы стабилизировались органическими соединениями. Изображения частиц на подложках получены методом атомно-силовой микроскопии. По геометрическим характеристикам частиц оценивались величины относительной межфазной энергии и эффективные контактные углы в разных направлениях и анализировалась анизотропия данных характеристик.

Содержание диссертационной работы Арефьевой Л.П. позволяет заключить, что основная **цель**, заявленная соискателем, **полностью достигнута**.

Работа Арефьевой Л.П. в целом производит благоприятное впечатление. Однако, имеются некоторые замечания:

1. Автор в рамках электронно-статистического метода рассматривает гетерогенные системы наноразмерного масштаба, основываясь на равновесной термодинамике гетерогенных систем и применяя понятия термодинамической фазы к наночастицам и тонким пленкам с линейными размерами от 1 нм. Вопрос применимости термодинамики Гиббса к наносистемам и наночастицам обсуждается давно и имеет разные, даже противоположные, ответы. В связи с этим хотелось бы уточнить, какие ограничения по линейным размерам накладывает электронно-статистический метод расчета поверхностных характеристик металлических наносистем.

2. В тексте работы встречаются два термина «взаимодействие ячеек Вигнера-Зейтца» и «взаимодействие s-сфер», используемых равноправно при описании взаимодействия поверхностных атомов переходных металлов. Однако, переходные металлы, как известно, имеют недостроенные внутренние оболочки атомов, вследствие чего применение к ним термина «s-сфера» не вполне корректно.

3. Приведено большое количество графического материала. Тем не менее, считаю, что для большей наглядности при проведении анализа полученных результатов следовало построить зависимости поверхностной и межфазной энергии не только от радиуса частицы или толщины пленки, но и от обратной величины линейного размера.

4. В шестой главе приводится подробное описание методики получения относительных значений межфазной энергии для пяти различных систем с использованием атомно-силовой микроскопии. Однако, очень кратко описаны методики получения данных систем и не приведены данные по их структурным исследованиям и химическому анализу. Хотелось бы уточнить, проводились ли подобные исследования?

В диссертации присутствуют ошибки и опечатки в концентрации, типичной для творческой оригинальной работы, представленной в диссертационный совет. Так, на стр. 87 говорится о «маркокristалле», на стр. 92 модель «поострена на основе работы [364]» и другие.

Следует отметить, что перечисленные замечания не умаляют высокой оценки работы и не ставят под сомнение обоснованность научных положений и выводов.

Диссертация Арефьевой Л.П. является законченной научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно на высоком научном уровне. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Работа написана грамотно и аккуратно оформлена. Содержание диссертации полностью представлено в достаточном количестве публикаций в изданиях, входящих в Перечень ВАК РФ. Автореферат соответствует основному содержанию и структуре диссертации.

Считаю, что диссертационная работа «Межфазные характеристики металлических нанокристаллов и тонких пленок на границах с вакуумом, расплавом и полярной органической жидкостью» отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук в соответствии с «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (редакция от 11.09.2021), а ее автор Арефьева Людмила Павловна - заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Я согласен на обработку моих персональных данных:

официальный оппонент:

 Вербенко Илья Александрович
доктор физико-математических наук

(специальность – 1.3.8 - Физика конденсированного состояния)

НИИ Физики ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,

директор НИИ Физики,

Адрес места работы: 344090, Россия, г. Ростов-на-Дону,

ул. Зорге, 194

e-mail: iaverbenko@sfedu.ru; тел. 8-908-519-58-38

15.02.2022 г.