

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор Южного
федерального университета

д.т.н., профессор

М.В. Сероштан

«08»

2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Южный федеральный университет»
о диссертационной работе Альсурайхи Абдулазиза Салеха Али
«Поверхностные свойства легкоплавких сплавов бинарных и
тонкопленочных систем с участием щелочных металлов», представленной
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Актуальность темы исследований

Диссертационная работа Альсурайхи Абдулазиза Салеха Али посвящена экспериментальному и теоретическому исследованиям в области физики поверхностных явлений в конденсированных системах. Она рассматривает основные свойства границы раздела фаз, такие как поверхностные энергия и натяжение, работа выхода электрона и адсорбции компонентов системы, элементный состав переходного слоя и др. Основными объектами исследований являются легкоплавкие и щелочные металлы и их двойные сплавы.

Известно, что щелочные металлы, их сплавы и соединения с другими элементами обладают такими уникальными свойствами среди металлических систем как самые низкие значения плотности и вязкости, поверхностного натяжения (ПН) и работы выхода электрона (РВЭ), низкие температуры плавления, высокие значения тепло- и электропроводности. Указанные и другие свойства позволяют использовать их в ядерно – космической энергетике как лёгкие теплоносители, в технологии материаловедения как

добавки для получения композиционных материалов с высокой механической прочностью, в радиационной физике как эффективную защиту от потоков тепловых нейтронов и γ -излучений и т.д. Однако высокая химическая активность щелочных металлов заметно осложняют экспериментальную работу с ними.

Достаточно внимание в рецензируемой диссертационной работе уделяется получению тонкоплёночных систем, содержащих щелочные металлы в качестве модификаторов поверхностного слоя и тонкопленочных покрытий, обеспечивающих защиту поверхности материала от коррозии и др.

В связи с изложенным исследование составов и поверхностных свойств сплавов щелочных металлов и соединений с их участием является весьма актуальной проблемой.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, списка литературы, включающего 140 наименований, и 8 приложений. Содержание работы изложено на 152 страницах машинописного текста и включает 71 рисунок и 40 таблиц.

Во введении приводятся обоснование актуальности темы, степень её разработанности, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, определена научная и практическая ценность результатов и их обоснованность, приводятся выносимые на защиту положения, сведения о публикациях и личный вклад автора в работу.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы по теме диссертации. В ней кратко описаны методы получения тонких плёнок, экспериментальные методы определения работы выхода электрона (РВЭ), методы расчетов поверхностного натяжения (ПН) и адсорбции, стандартная методика расчётов концентраций компонентов в поверхностном слое образца, которая лежит в основе количественного анализа методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с помощью прибора K-Alpha фирмы Thermo Scientific, используемого для выполнения экспериментальной части диссертации. К сожалению, при описании методики соискатель не обсудил ограничения в точности анализа при использовании формулы (1.44), возникающие на практике при проведении количественного анализа. Это

привело к тому, что на стр.7 он оценивает точность определения концентраций величиной ± 0.05 % ат., в то время как по оценкам разных авторов [см., например ссылки 78-80 рецензируемой диссертации] она не превышает в лучшем случае 20% отн. Для улучшения точности количественного анализа необходимо в каждом отдельном случае проводить специальные исследования, разрабатывать соответствующие методики, что не было проведено в обсуждаемой диссертации.

Для получения пленочных систем с участием щелочного металла используется термовакуумный метод, а работа выхода электрона измеряется фотоэлектронным методом Фаулера, который является более подходящим методом для определения РВЭ плёнок лёгкоплавких металлических сплавов с участием щелочных металлов. Впервые в литературе, используя связи между ПН и РВЭ в многокомпонентных металлических системах соискателем предложено уравнение изотермы ПН лёгкоплавких и щелочных металлов через РВЭ.

В заключение главе 1 отмечены состояние исследований, актуальность темы и способы решения поставленных задач.

Во второй главе диссертации приводятся описание экспериментальной установки и методики получения плёночных систем, результаты определения концентраций компонентов в образцах Sn-Na-Sn и In-Na-In, энергий связи электронов в атомах бинарных систем новой установкой РФЭС K-Alpha фирмы Thermo Scientific.

Для приготовления исследуемых образцов в качестве исходных материалов использовали олово марки ОВЧ, индий марки ИН-00, натрий с ТУ 48-4-445-83 и подложки из монокристаллического кремния марки КДБ-10. Осаждение плёнок производилось на установке УВН-2 в вакууме $\approx 3 \cdot 10^{-4}$ Па. Длительность напыления олова, индия и натрия составляла от 5 до 25 секунд.

Определение элементного состава поверхностного слоя плёночных систем (ПС) проводилось автоматически на установке РФЭС после их выдержки 24 часа и более в условиях атмосферы. За это время на поверхность плёнки осаждались кислород, азот, углерод в свободном состоянии или в виде соединений. Поэтому элементный состав поверхности в таблицах 2.1 и 2.2.

содержит не только основные и примесные элементы пленок, но и адсорбированные на их поверхности кислород и углерод. Всего изучено 8 образцов олово–натрий–олово и 5 образцов индий–натрий–индий.

Методом РФЭС в автоматическом режиме определены энергии связи электронов в атомах. Значения энергий связи электронов представлены в таблицах 2.3 и 2.4. К сожалению, энергии связи не были откалиброваны соискателем по одной из используемых в рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии линий (например, $Au\ 4f_{7/2,5/2}$, $Ag\ 3d_{5/2,3/2}$, $C\ 1s$ и т.д.). Поэтому измеренные на опыте значения энергии связи электронов, как правило, превосходят справочные данные. Их использование привело соискателя на стр. 60 диссертации к ошибочным заключениям о степени взаимодействия элементов в исследуемых сплавах. Если, однако, ввести поправки в данные таблиц 2.3 и 2.4 то, оказывается, что энергии связи $O\ 1s$, $Na\ 1s$, $Sn\ 3d_{5/2}$, $In\ 3d_{5/2}$ уровней находятся в диапазонах, соответственно 530.2-530.7 эВ, 1070.5-1071.0 эВ, 485.1 -485.7 эВ, 443.3 – 443.8 эВ. Для натрия эти данные находятся ниже приведенных соискателем, для индия – в пределах приведенных соискателем и для олова – незначительно выше. Данные по энергиям связи для кислорода соответствуют кислороду в окисле металлов. В целом это позволяет сказать, что олово несколько окислено, а остальные металлы нет. Однако, это при использовании данных калибровочной линии $C\ 1s = 284.4\ eV$, приведенных соискателем из литературы. Определял ли сам соискатель энергию $C\ 1s$ линии, при которой получают справочные данные $Au\ 4f_{7/2,5/2}$ или $Ag\ 3d_{5/2,3/2}$ линий, и какое она имела значение, нам неизвестно.

Для определения содержания основных компонентов в сплавах образцов изученных систем обрабатывались экспериментальные данные РФЭС с учетом того, что соотношения концентраций основных компонентов до и после очистки их поверхности сохраняются. Результаты расчетов представлены в таблицах 2.5 и 2.6. Анализ предложенной методики получения концентраций полученных сплавов из экспериментальных данных, содержащих до 40%at% на своей поверхности атомов кислорода и углерода, вызывает сомнения в соответствии полученных расчетных концентраций, концентрациям на поверхности после ионной очистки.

Несмотря на утонченную математическую форму предлагаемой методики суть её очень проста: соискатель удаляет из рассмотрения концентраций экспериментальные данные по углероду и кислороду, принимает за 100% сумму измеренных прибором концентраций либо олова и натрия, либо индия и натрия в зависимости от сплава и перенормирует отдельные концентрации к полученной сумме. Такая методика вызывает много вопросов. Один из них, почему нельзя было просто потравить ионами поверхность образцов до исчезновения в спектре линий кислорода и углерода и также, как и в предыдущем случае позволить прибору автоматически определить состав. Можно было бы построить профили концентраций от времени травления и убедиться не путем рассуждений, а на практике в степени достоверности предложенной методики. Наличие на поверхности окисных пленок металлов, на наш взгляд, может существенно исказить данные по концентрациям, приводимые соискателем в таблицах 2.5 и 2.6.

Представляют определенный интерес результаты измерения РВЭ плёнок Sn–Na и In–Na методом Фаулера в зависимости от концентрации натрия в условиях сверхвысокого вакуума $\approx 10^{-6}$ Па при температуре 300К. Следует отметить тщательность выполнения измерений работы выхода электрона, необходимую для получения достоверных данных. Экспериментальные результаты измерения РВЭ плёнок Sn–Na и In–Na представлены на рисунках 2.21 и 2.22. На изотерме РВЭ системы Sn–Na обнаружены минимум около сплава с 25 ат. % Na и изгиб вблизи 70 ат. % Na, которые объясняются соискателем возможным влиянием имеющихся на фазовой диаграмме интерметаллических соединений Sn_3Na и SnNa_3 . В то же время изотерма РВЭ системы In–Na проходит через пологий минимум около 15 ат. % Na, который, по мнению автора, обусловлен с высокой поверхностной активностью компонента Na в системе индий–натрий.

Для описания указанных особенностей изотерм РВЭ Альсурайхи Абдулазиз специально составил аппроксимационные уравнения изотерм РВЭ бинарных сплавов, используя связь $\phi(x)$ с поверхностным натяжением $\sigma(x)$. Полученное уравнение позволило описать особенности изотерм РВЭ $\phi(x)$ в хорошем согласии с экспериментальными данными (рис. 2.27 и 2.28).

Очень интересными являются результаты определения работы выхода электрона поликристаллических плёнок лития марки ЛЭ-1 методом Фаулера. Образцы лития предварительно подвергались дополнительной очистке перегонкой в сверхвысоком вакууме при температурах около 900 К, фильтрацией жидкого лития через молибденовую сетку и трехкратной термической дистилляции в сверхвысоком вакууме. Оказалось, что при этом РВЭ лития повышается на 10 %, т.е. до 2,64 эВ в сравнении с РВЭ лития технической чистоты 2,38 эВ, а температурный коэффициент уменьшается в шесть раз по абсолютной величине.

В третьей главе приводятся составленные соискателем уравнения изотерм поверхностного натяжения, работы выхода электрона, адсорбций добавляемых компонентов $\Gamma_B^{(N)}(x)$ и поверхностных концентраций x_i^ω в бинарных системах с участием Sn, In, Pb, Bi, Li и других щелочных металлов; составлены уравнения и проведены расчёты изотерм ПН и адсорбции компонентов тонких плёнок Sn-Na и In-Na через РВЭ.

Результаты расчетов изотерм ПН сплавов бинарных систем Sn-Pb и Na-Cs, а также РВЭ Na-Cs, Pb-Na, In-Na, In-Li и Pb-Li находятся в хорошем согласии с данными экспериментов.

Вычислены адсорбции K, Rb и Cs в сплавах 6-ти бинарных систем Na-K (Rb, Cs), K-Rb (Cs), Rb-Cs, используя предложенную автором методику учета особенностей их фазовых диаграмм. Обнаружено, что величины адсорбции компонентов бинарных сплавов тем больше чем дальше находится добавляемый компонент от растворителя в таблице Менделеева.

Построены изотермы адсорбций свинца и висмута системы Sn-Pb и Sn-Bi при температурах от 250 до 500 °С. Адсорбции Pb и Bi положительные и проходят через максимумы около концентрации $x_i = 0,1$ ат. доли в растворе и уменьшаются с увеличением температуры. Этот факт автор связывает с ростом интенсивности испарения адсорбированных активных компонентов в газовую фазу и увеличением степени растворения их в расплаве при более высоких температурах.

Впервые построены изотермы поверхностных натяжений и вычислены адсорбции Na в сплавах плёнок Sn-Na и In-Na через РВЭ. Оказалось, что в

области малых концентраций x_{Na} адсорбция $\Gamma_{\text{Na}}^{(N)} > 0$, а в области больших концентраций x_{Na} адсорбция $\Gamma_{\text{Na}}^{(N)} < 0$.

Вычислены также адсорбции Na, K, Rb и Cs в системах индий – щелочной металл через РВЭ. Изотермы адсорбций проходят через максимумы в области концентраций $x_i < 1$ ат. %, достигая величины в 2-3 больше чем адсорбции этих же компонентов в сплавах бинарных систем. При этом максимальная адсорбция Γ_m возрастает с увеличением относительного атомного радиуса r_i/r_p , где r_i – атомные радиусы добавляемых компонентов, а r_p – атомный радиус индия.

В качестве научной новизны полученных результатов можно отметить:

1. Впервые экспериментально определена работа выхода электрона тонких плёнок (ТП) Sn–Na и In–Na методом Фаулера в зависимости от концентрации натрия во всем концентрационном интервале. Обнаружены на изотермах РВЭ плёнок минимумы в области малых концентраций 15–25 ат. % Na и максимум в области 55–65 ат. % Na и дано им объяснение.

2. Получены уравнения изотерм РВЭ плёнок Sn–Na и In–Na без учета и с учетом наличия химических соединений компонентов; результаты расчётов РВЭ плёнок находятся в хорошем согласии с полученными автором экспериментальными данными.

3. Составлены аппроксимационные уравнения изотерм ПН и РВЭ сплавов бинарных систем легкоплавких и щелочных металлов, результаты расчётов которых без учета и с учётом особенностей фазовых диаграмм согласуются с экспериментальными данными.

4. Построены изотермы адсорбций натрия в тонких плёнках Sn–Na и In–Na, добавляемых компонентов в системах Sn–Bi, Sn–Pb и в бинарных системах щелочных металлов Na–K(Rb, Cs), K–Rb(Cs), Rb–Cs.

5. Впервые получены уравнения изотерм поверхностного натяжения пленок и бинарных систем через РВЭ, которые позволяют построить изотермы поверхностного натяжения и адсорбций компонентов сплавов бинарных и тонкопленочных систем в жидком и твердом состояниях.

Теоретическая и практическая значимость. Модернизированная экспериментальная установка и отработанные методики получения пленочных

систем, определение концентраций элементов методом РФЭС и проведения опытов по измерению РВЭ плёнок используются в научно-исследовательской лаборатории и в лабораториях по спецдисциплинам «Физика тонких плёнок» и «Физика межфазных явлений в конденсированных средах» для студентов по направлениям 03.02.03 – физика, бакалавр и 03.04.03 физика, магистр физики.

Полученные результаты позволяют судить о характере концентрационных зависимостей работы выхода электрона тонких плёнок олово–натрий и индий–натрий; установленное уменьшение РВЭ тонких плёнок Sn–Na около $x_{\text{Na}} = 25,8 \%$ и In–Na около 15 ат. % Na позволяет в перспективе использовать их как фотокатоды.

Результаты расчётов ПН и РВЭ по составленным уравнениям изотерм подтверждают достаточно высокую достоверность расчетных данных для сплавов бинарных систем.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований вошли в спецкурсы по физике межфазных явлений и в выпускные работы магистров.

Достоверность результатов обеспечивается применением в экспериментах в качестве исходных материалов высокочистых металлов индия, олова, натрия и подложки из монокристаллического кремния; РВЭ плёнок определена методом Фаулера, относительная погрешность измерений оценивалась около 1,0 %.

Приборы, на которых получены экспериментальные результаты, проходили систематическую поверку метрологической службы КБГУ.

Относительная погрешность результатов расчётов изотерм ПН сплавов систем Sn–Pb и Na–Cs составляла соответственно 0,20 % и 0,92 %, а для РВЭ Na–Cs и In–Na составили 0,15 % и 0,71 %. Относительная погрешность расчётов РВЭ сплавов системы Pb–Na при учёте наличия химических соединений в уравнении изотермы РВЭ составила ~1,5 %, а без учета химических соединений погрешность составила 4,5%. Адсорбции компонентов вычислены по проверенным формулам.

Основные результаты, полученные в диссертационной работе, физически обоснованы и не противоречат современным представлениям.

Соответствие темы диссертации Паспорту научной специальности. Отраженные в диссертации научные положения соответствуют области исследований по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния», включающей теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов. Полученные научные результаты соответствуют пунктам 1 и 2 Паспорта специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Личный вклад автора. Задачи получения тонкоплёночных систем, исследования элементного состава, РВЭ, ПН и адсорбции компонентов плёнок и лёгкоплавких бинарных сплавов с участием щелочных металлов поставлены научным руководителем Хоконовым Х.Б., который принимал участие в обсуждении полученных результатов и выборе методов определения РВЭ, ПН и адсорбции. Проведение экспериментов, сбор данных и их обработка, описание методики экспериментов, получение уравнений изотерм ПН и РВЭ, расчёты поверхностных свойств тонких плёнок и бинарных сплавов лёгкоплавких и щелочных металлов, их анализ, выводы и следствия из них, а также подготовка результатов исследований для публикации принадлежат автору Альсурайхи Абдулазизу Салеху Али.

Замечания

1. Частично замечания были высказаны ранее при обсуждении результатов исследования концентраций и энергий связи внутренних уровней на поверхности методом РФЭС. Следствием из высказанных замечаний, на наш взгляд, должна быть сделана переформулировка первого положения. Нам кажется, это уместно сделать в заключении научного совета по защите диссертаций при КБГУ. Фактически в нем следует оставить одну фразу: методика получения тонкоплёночных систем.
2. Соискателем приведены формулы для вычисления адсорбции в ряде сплавов (например, формула 3.24 для вычисления адсорбции в сплавах Na-Cs, Na-Rb, Na-K, Rb-Cs, K-Rb, K-Cs) и формулы для определения поверхностных концентраций (например, 3.23). Однако, физический

смысл термина «поверхностная концентрация» им не определен. Означает ли, что это та концентрация, которая получается в результате эксперимента на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре? В каком соотношении между собой находятся определенные соискателем величины адсорбции, поверхностной концентрации и концентрация, измеренная прибором?

3. Одним из результатов работы, приведенных на стр.123 является такой, что в пленках Sn-Na адсорбция натрия достигает максимума при концентрации $x_{Na} = 7.2\%$ at, а в пленках In-Na при концентрации натрия $x_{Na} = 2.1\%$ at. Поскольку понижение работы выхода электрона из этих систем должно определяться концентрацией натрия на поверхности, непонятно почему работа выхода в этих системах, показанная в виде графиков на рис. 2.21 и 2.22 минимальна на концентрациях $x_{Na} = 25\%$ at и $x_{Na} = 15\%$, т.е не совпадает с величинами концентраций при максимуме величины адсорбции.

4. В работе имеется значительное количество стилистических и грамматических ошибок. Например, в приложении 1 написано «...рентгеновский метод, автоэлектронный метод, импольсный способ...», на стр.19, 8-я строка сверху «...подающего света», на стр.25 – «...энергия квантов ...записывал второй регистратор 8..», на стр.38 «... работа выхода электрона из первого электрода энергоанализатора..»; на стр.39 используются жаргонные термины «разряженные матрицы», «плотные матрицы», на стр.91- «... нет прочных химических соединений...» и др..

Заключение

Учитывая отмеченные выше недостатки диссертации, следует отметить, что рецензируемая работа представляет собой квалификационную работу в очень актуальной области по физике поверхности и для актуальных современных материалов - металлических сплавов с участием щелочных металлов. Основные научные результаты отличаются новизной и достоверностью. Также представляют научную и практическую ценность

полученные в ходе выполнения работы аппроксимационные уравнения изотерм бинарных систем, имеющих фазовые диаграммы с особенностями.

Считаем, что диссертация Альсурайхи Абдулазиза Салеха Али «Поверхностные свойства легкоплавких сплавов бинарных и тонкопленочных систем с участием щелочных металлов» по актуальности, научной новизне, практической значимости и личному вкладу отвечает высоким требованиям и полностью соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней ВАК Министерства образования и науки РФ, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Отзыв подготовлен доктором физико-математических наук (01.04.07- физика конденсированного состояния), профессором, главным научным сотрудником, руководителем лаборатории физики поверхности и гетероструктур отдела рентгеновской и электронной спектроскопии Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета Козаковым Алексеем Титовичем (344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, тел. 8(863) 2433676).

Отзыв заслушан и одобрен на научном семинаре НИИ физики Южного федерального университета (протокол № 1 от 04.06.2015г.).

Директор НИИ физики
Южного федерального университета,
д.ф.-м.н., профессор



Виктор Львович Сухоруков

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования
«Южный федеральный университет»
личную подпись *В.Л. Сухорукова*
ЗАБЕРЯЮ:
Специалист по адмам
« 7 » 06 20 15

