

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Альсурайхи Абдулазиза Салеха Али на тему «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

1. Актуальность

Исследование в области физики поверхностных явлений в конденсированных средах охватывает строение и фундаментальные свойства поверхности раздела фаз, такие как поверхностные энергия и натяжение, работа выхода электрона, адсорбции компонентов системы, состав переходного слоя, смачиваемость материалов, адгезия и др. Особое внимание заслуживают легкоплавкие и щелочные металлы, их сплавы, благодаря такими важными свойствами, как низкие значения плотности и вязкости, поверхностного натяжения (ПН) и работы выхода электрона (РВЭ). Они имеют низкие температуры плавления, так например, температура плавления эвтектического сплава системы Na-Cs равна -32°C , а температура плавления эвтектического сплава системы Na-K-Cs равна -78°C , и она является самой минимальной для жидкого состояния всех известных металлических сплавов, причем эвтектический сплав Na-K-Cs остается в жидком состоянии в любых земных условиях. А также они имеют высокие значения тепло- и электропроводности. Эти свойства обеспечивают условия для использования их в энергетике как лёгкие теплоносители, в материаловедении как малую добавку для придания композиционным материалам высокую механическую прочность, например, сплав PbLi в радиационной физике как эффективную защиту от тепловых нейтронов и γ -излучений и др.

Представляет интерес получение тонкопленочных систем, содержащих щелочные металлы в качестве модификаторов поверхностного слоя материалов и тонкопленочных покрытий, обеспечивающих смачиваемость поверхности и защиту её от коррозии.

В данной работе решаются достаточно сложные и актуальные задачи: получение тонкоплёночных систем, содержащих щелочные металлы; измерение работы выхода электрона плёнок и сплавов бинарных систем легкоплавких и щелочных металлов; построение уравнений изотерм РВЭ, ПН и адсорбций компонентов, а также проведение соответствующих численных расчётов.

2. Общая характеристика полученных результатов

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

Во введении обосновывается актуальность темы исследований, формулируется цель и задачи исследований, перечисляются основные положения, выносимые на защиту, изложены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы по теме диссертации. В ней приводятся методы получения тонких плёнок, экспериментальные методы определения работы выхода электрона (РВЭ), описаны существующие в литературе разработки, связывающие поверхностное натяжение (ПН) с РВЭ металлов и сплавов. методы расчетов поверхностного натяжения (ПН) и адсорбции, физические основы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также методики расчётов концентраций компонентов в поверхностном слое. Показано, что методы термовакuumного напыления являются одними из наиболее универсальных для получения плёночных структур. Метод используется для получения плёнок в данной работе.

Фотоэлектронный метод Фаулера является более подходящим для определения РВЭ тонких плёнок легкоплавких металлических сплавов с участием щелочных металлов. Уравнение связи между ПН и РВЭ многокомпонентных металлических систем используется в работе при

составлении уравнения изотермы ПН тонких плёнок лёгкоплавких и щелочных металлов через РВЭ. Метод РФЭС, обладая рядом преимуществ перед другими методами, используют для диагностики элементного и химического состава твердотельных наносистем и тонких плёнок.

Во второй главе диссертации приводятся описание экспериментальной установки и методики для получения плёночных систем, результаты определения концентраций компонентов в плёночных образцах Sn–Na–Sn и In–Na–In и их поверхностных слоях, энергии связи электронов в атомах изученных систем методом РФЭС.

Основным достоинством установки для получения тонкопленочных систем, сконструированной при непосредственном активном участии диссертантам, является возможность при одном и тоже технологическом процессе получать металлические пленки различной толщины и заданных составов, включая сложные многослойные композиции из разнородных металлов.

Всего изучены 8 образцов плёнок олово–натрий–олово и 5 образцов индий–натрий–индий. Результаты анализа обзорных спектров концентраций основных элементов представлены в виде 13 обзорных спектров (рис. 2.3 – 2.15) и двух таблицах 2.1 и 2.2.

Методом РФЭС определены энергии связи электронов в атомах, число отсчётов которых позволяет определить процентный состав исследуемых образцов. Значения энергии связи электронов представлены в таблицах 2.3 и 2.4. Оказалось, что измеренные на опыте значения энергии связи электронов как правило, превосходят справочные данные. Это свидетельствует о том, что атомы в металлах и сплавах находятся в состоянии сильного взаимодействия с своими соседями атомами.

Для определения содержания основных компонентов в сплавах образцов пленочных систем обрабатывались экспериментальные данные РФЭС с учетом того, что соотношения концентраций компонентов до и после их

очистки сохраняются. Результаты расчетов представлены в таблицах 2.5 и 2.6.

в диссертации проведено измерение работы выхода электрона тонких пленок Sn–Na и In–Na в зависимости от концентрации натрия методом Фаулера при температуре $T = 300$ К. На экспериментальных изотермах РВЭ обнаружены минимумы при концентрациях 25 ат.% и 15 ат.% Na и пологие максимумы при 70 и 60 ат.% Na, соответственно. Такое поведение изученных сплавов автор связывает с высокой поверхностной активностью в области малых концентраций натрия и с особенностями диаграммы состояний указанных систем.

В заключении главы 2 диссертант приводит методику и результаты определения работы выхода электрона поликристаллических плёнок лития марки ЛЭ-1 методом Фаулера. Образцы лития 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 технической чистоты 2,38 эВ, а температурный коэффициент уменьшается в шесть раз по абсолютной величине.

В третьей главе приводятся составленные уравнения изотерм поверхностного натяжения, работы выхода электрона, адсорбций добавляемых компонентов $\Gamma_B^{(N)}(x)$ по формуле Гуггенгейма–Адама в N-варианте. и поверхностных концентраций x_i^0 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. Изложены методики применения составленных уравнений изотерм с учетом особенностей фазовых диаграмм бинарных систем.

К наиболее важным результатам диссертационной работы, наряду с определением элементного состава тонкопленочных систем, относятся также

количественные оценки концентрационных зависимостей адсорбции по Гуггенгейму–Адаму бинарных и тройных систем.

При вычислении адсорбций K, Rb и Cs в системах Na–K (Rb, Cs), K–Rb (Cs), Rb–Cs обнаружено диссертантом, что величины адсорбции компонентов бинарных сплавов тем больше чем дальше находится добавляемый компонент от растворителя в таблице Менделеева. В натриевых системах максимальное значение адсорбции увеличивается с увеличением порядкового номера атома добавляемого компонента.

При построении 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, что связано с ростом интенсивности испарения адсорбированных компонентов в газовую фазу и увеличением степени растворения их в расплаве при более высоких температурах.

При расчете поверхностные натяжения и адсорбции Na в сплавах плёнок Sn–Na и In–Na через РВЭ. Оказалось автором, что в области малых концентраций x_{Na} адсорбция $\Gamma_{Na}^{(N)} > 0$, а в области больших концентраций x_{Na} адсорбция $\Gamma_{Na}^{(N)} < 0$.

Диссертантом вычислены адсорбции Na, K, Rb и Cs в системах индий – щелочной металл через РВЭ. Изотермы адсорбций проходят через максимумы Γ_m , причём величины адсорбций компонентов Γ_m в системах индий – щелочной металл на порядок выше, достигая около $50 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$ в области концентраций $x_i < 1$ ат. %, чем адсорбции этих же компонентов в сплавах бинарных систем из щелочных металлов; 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.

Выводы, сделанные автором, представляются вполне обоснованными и отвечают постановке задачи исследования. Полученные автором результаты являются итогом самостоятельной работы или в соавторстве с научным

руководителем, представляются оригинальными, новыми и достаточно полно отражены в работе.

Научная новизна

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 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 и добавляемых компонентов в системах Sn–Bi, Sn–Pb, Pb–Li, In–Li и 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 ПН 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 специализациям «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 15 ат. % Na в In–Na позволяет в перспективе использовать их как фотокатоды. Результаты расчётов ПН и РВЭ через составленные уравнения изотерм подтвердили возможность получения данных достаточно высокой достоверности расчетным путём для сплавов бинарных систем. Использование полученных аналитических уравнений ПН позволяет исключить трудности расчётов адсорбций $\Gamma_{\text{B}}^{(\text{N})}(\text{x})$ графическим способом.

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

3. Полнота опубликования результатов и содержания автореферата

Все основные результаты диссертации достаточно полно отражены в журнальных публикациях, они опубликованы в 14 изданиях, три из которых – в изданиях, входящих в Перечень ВАК, докладывались на международных и всероссийских научных форумах. Автореферат диссертации достаточно полно отражает ее содержание, новизну, защищаемые положения и выводы. Также можно отметить рациональную структуру и объем отдельных глав, ясность и убедительность изложения, информативность графического материала и таблиц, исчерпывающий перечень литературы по вопросам диссертации. Отраженные в диссертации научные положения соответствуют области исследования специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

4. Замечания

Диссертационная работа представляет законченное, целостное научное исследование, с хорошим стилем изложения. Однако считаю необходимым сделать следующие замечания:

1. В таблицах 2.1 и 2.2 откуда Cr, Ta, N, W и Si?
2. При расчетах изотерм РВЭ на рисунках 2.27 и 2.28 вы делите на две подсистемы. По какой причине и какому принципу?
3. В работе не приводятся температуры расчетов адсорбции на рис. 3.9 и 3.10.

4. В диссертации имеются стилистические и грамматические ошибки: стр. 121 сплавках, стр. 121 Отрицательная значения адсорбций и другие.

5. Заключение

На основании вышеизложенного можно заключить, что автором диссертации выполнено достаточно оригинальное и завершённое научное исследование, отличающееся актуальностью темы, новизной и практической значимостью полученных результатов, которые докладывались на ряде российских и международных конференций, а также опубликованы в ряде изданий, включая центральные научные журналы.

Диссертационная работа 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 полностью соответствует требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК Министерства образования и науки РФ, а ее автор, Альсурайхи Абдулазиз Салех Али, вполне заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Кутуев Руслан Азаевич



Официальный оппонент, кандидат физико-математических наук, доцент, зав. лабораторией экспериментальной физики Комплексного НИИ им.

Х.И. Ибрагимова РАН

Адрес 364000 г. Грозный, Старопромысловское шоссе, 21А, Комплексный Научно-исследовательский институт им.

Х.И. Ибрагимова РАН

Тел.: +79637062068

E – mail: kra-07@mail.ru

Подпись доцента Кутуева Р. А. удостоверяю:

Вед. инж. обшего отдела Джабраилова

25.05.2014

