

Отзыв

члена диссертационного совета Тумаркина Андрея Вилевича на диссертацию Нефедова Дениса Юрьевича «ЯМР сплавов Ga-In и Ga-In-Sn в условиях наноконфайнмента», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

В диссертации соискателя Нефедова Д.Ю. представлены исследования физических свойств эвтектических галлийсодержащих сплавов Ga-In и Ga-In-Sn в условиях наноконфайнмента методом ядерного магнитного резонанса. Актуальность темы исследований обусловлена постоянно возрастающей потребностью в применении нанокомпозитов, и в том числе,nanostructured галлийсодержащих сплавов в жидким и твердом состоянии в различных областях науки и техники. К ультрасовременному применению металлических nanostructured относится создание гибких и деформируемых электронных элементов, носимой электроники, гибких дисплеев, самовосстанавливающихся электросхем, биосовместимой робототехники и т.п. При этом, галлийсодержащие сплавы считаются перспективными веществами для создания гибких контактов. Разнообразные металлоорганические системы, представляющие собой нанокомпозиты на основе металлов и полимеров разрабатываются для применения в микроэлектронике, в системах связи, в устройствах передачи и хранения информации. Металлические наночастицы используются для создания энергонезависимой памяти, для плазмонной памяти, а также, будучи введенными в пористые матрицы, используются для изготовления сенсоров в биологии и медицине. Использование металлических наноразмерных объектов в медицине составляет часть нового направления под названием наномедицина, в которой металлоконтакты нанокомпозиты и наночастицы применяются в различных областях от производства новых видов биосенсоров и способов доставки лекарства до нужного органа при онкологических заболеваниях до ускорения регенерации тканей. Физические свойства, проявляющиеся в низкоразмерных системах, включающих металлические сплавы, имеют исключительную важность для обеспечения высокого качества и стабильности функционирования проводящих микро- и наноэлементов и соединений.

Нанокомпозиты, исследуемые в представленной диссертационной работе, создавались путем введения сплавов Ga-In и Ga-In-Sn в поры искусственных опалов и пористых стекол с различным средним размером пор. Данный метод создания условий наноконфайнмента позволяет обеспечить заданный размер, форму и взаимное расположение металлических частиц, а также обеспечивает защищенность вещества от воздействия окружающей среды. Высокий интерес к данным объектам объясняется не только как интерес к отдельному классу nanostructured, имеющему большие перспективы применения в различных областях

науки и техники, но также и как к уникальным модельным системам, позволяющим изучать физические свойства веществ в условиях наноконфайнмента. Применяемый в диссертационной работе метод ядерного магнитного резонанса удобен и информативен для исследования физических свойств нанокомпозитов ввиду его чувствительности к локальным изменениям в веществе. Кроме того, он позволяет проводить объективное сравнение результатов измерений для наноструктурированных и объемных сплавов.

Структурно диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения.

Введение содержит в себе описание актуальности темы диссертации и существующих результатов исследований по данной научной тематике, описание цели работы, поставленных задач и экспериментов. Также, во введении представлена научная новизна и научная и практическая значимость результатов работы, указаны личный вклад автора и краткое содержание работы, представлены основные научные результаты и сформулированы научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлено краткое теоретическое описание основных понятий и методик, применяемых в диссертационной работе для исследований и анализа результатов. В данной главе приведено описание сдвига Найта резонансной линии ЯМР, рассмотрены формулы формы линии ЯМР, описаны основные понятия спин-решеточной релаксации, а также представлено краткое описание модели динамического квадрупольного сдвига линии ЯМР.

Вторая глава описывает исследование фазового перехода типа жидкость-жидкость, впервые обнаруженного в эвтектическом расплаве Ga-In в порах искусственного опала ниже комнатной температуры. В данной части работы приведены температурная эволюция формы линии ЯМР изотопа ^{71}Ga и температурные зависимости сдвига Найта и интенсивности сигнала ЯМР для изотопов ^{71}Ga и ^{115}In , из анализа которых сделан вывод о расслоении расплава на практически чистый галлий с пренебрежимо малой концентрацией индия и расплав с более высокой концентрацией индия, а также о фазовом переходе типа жидкость-жидкость, происходящем в части расплава, обедненной индием.

В третьей главе описывается ЯМР исследование кристаллической фазы со структурой β -Ga при замерзании бинарного сплава Ga-In в порах опаловой матрицы. Впервые было выявлено, что в таких условиях β -фаза становится стабильной. Также одноступенчатый вид гистерезиса «плавление-кристаллизация» позволил сделать вывод об отсутствии фазы со структурой α -Ga и формировании только фазы со структурой β -Ga. Для данной кристаллической фазы были получены температурные зависимости изотропного сдвига линии ЯМР δ_{iso} и квадрупольных констант C_q для изотопов ^{71}Ga и ^{69}Ga , а из температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации вычислена энергия активации атомного движения.

Четвертая глава описывает исследование атомной подвижности в тройном эвтектическом сплаве Ga-In-Sn, введенном в поры различных нанопористых матриц. В исследовании выявлено уширение резонансной линии, уменьшение сдвига Найта для изотопов ^{71}Ga , ^{69}Ga и ^{115}In , а также выявлена смена доминирования магнитного механизма в процессе спин-решеточной релаксации на квадрупольный по мере уменьшения размера пор. Из оценки времени корреляции атомного движения был сделан вывод, что в тройном эвтектическом сплаве Ga-In-Sn в условиях ограниченной геометрии происходит значительное уменьшение скорости атомной диффузии, прогрессирующее с дальнейшим уменьшением характерного размера частиц сплава.

В пятой главе приведено ЯМР исследование тройного эвтектического сплава Ga-In-Sn в объемном виде, а также введенного в различные нанопористые матрицы. Для сплава в пористом стекле 7nm впервые было выявлены различия резонансных линий изотопов ^{71}Ga и ^{69}Ga в одинаковых магнитных полях и для каждого из изотопов в разных магнитных полях. Данное аномальное поведение, отсутствующее в объемном сплаве и сплавах, помещенных в нанопористые матрицы с большим размером пор, было интерпретировано при помощи модели динамического квадрупольного сдвига резонансной линии ЯМР. Также расчеты времени корреляции атомного движения на основе данной модели согласовывались с результатами, полученными на основе измерений времени спин-решеточной релаксации.

Заключительная часть работы содержит основные выводы и результаты, а также список цитируемой литературы, содержащий 141 наименование.

Полученные в диссертационной работе результаты подтверждаются использованием высокоточного экспериментального оборудования с применением проверенных методов исследований и обработки результатов, доказавших свою надежность в предыдущих исследованиях, воспроизводимостью и согласованностью экспериментальных результатов, а также сравнением с данными других авторов. Основные результаты диссертационной работы были опубликованы в 6 научных статьях в журналах, которые входят в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus, и представлены на 4 международных научных конференциях.

При прочтении диссертационной работы возникли следующие замечания и вопросы:

- Проводились ли в рамках данной диссертационной работы измерения для изотопов олова? В частности, для оценки атомной диффузии в сплаве Ga-In-Sn в нанопористых матрицах.

- Диссертационная работа содержит стилистические недочеты, опечатки и орфографические ошибки:
 - в английской версии на странице 80 в формуле вещества Ga₉₄In₆ индий написан подстрочным регистром;
 - некоторые единицы измерения указаны то латиницей то кириллицей, например at.% и ат.%, нм и нм;
 - разное обозначение времени квадрупольной спин-решеточной релаксации - T_{1q} и T_{1Q};
 - неверное написание без дефиса слова «спин-решеточный»;
 - неверное написание с двумя буквами л названия торговой марки «Галинстан»;
 - в введении в описании структуры диссертации указано, что в главе 2 получены температурная зависимость корреляции атомного движения и вычислена энергия активации, в то время как эти данные были представлены в 3 главе.

Указанные замечания не снижают общее качество диссертационной работы.

В качестве резюме можно сказать, что Нефедовым Д.Ю. выполнена объемная исследовательская работа, результаты которой представлены в 6 научных статьях в журналах, индексируемых в наукометрических базах Web of Science и Scopus, и на 4 международных научных конференциях. Диссертационная работа Нефедова Дениса Юрьевича на тему «ЯМР сплавов Ga-In и Ga-In-Sn в условиях наноконфайнмента» полностью соответствует требованиям, установленным приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», пункты 9, 11 указанного Порядка в диссертации не нарушены. Автор диссертации заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния.

Член диссертационного совета
 доктор технических наук,
 профессор кафедры физической электроники
 Федеральное государственное
 автономное образовательное учреждение
 высшего образования «Санкт-Петербургский
 государственный электротехнический университет
 «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

18.09.2024 г.

