



**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Санкт-Петербургский политехнический  
 университет Петра Великого»  
 (ФГАОУ ВО «СПбПУ»)

ИНН 7804040077, ОГРН 1027802505279, ОКПО 02068574  
 ул. Политехническая, д. 29 литера Б,  
 вн. тер. г. муниципальный округ Академическое,  
 г. Санкт-Петербург, 195251  
 тел.: +7(812)552-60-80, office@spbstu.ru

26.06.2024 № 49/354  
 на № 01/1 – 35 – 1462 от 16.05.2024

**УТВЕРЖДАЮ**

Проректор по научной работе  
 ФГАОУ ВО «СПбПУ», к.ф.-м.н.

Фомин Ю.В.



2024 г.

**Отзыв**

ведущей организации Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» на диссертацию Нефедова Дениса Юрьевича «ЯМР сплавов Ga-In и Ga-In-Sn в условиях наноконфайнмента», представленную на соискание степени кандидата физика-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

**Актуальность темы.** Исследование нанокompозитных материалов является одним из ключевых направлений современной физики конденсированного состояния. Интерес к нанокompозитам растет ввиду их активного использования в микроэлектронике, биотехнологиях, инженерии, оптике, электрохимии и других областях науки и техники. Нанокompозиты обладают уникальными свойствами и преимуществами по сравнению с макрокомполитами, что связано с проявлением размерных эффектов и большой площадью поверхности компонентов. Нанокompозиты широко используются для создания усиленных облегченных конструкций, сенсоров, наноконтактов, мультикомпонентной электроники и других функциональных материалов. Наноструктурированные материалы занимают важное место в элементах и устройствах информационной техники, эффективность и быстродействие которых достигается за счёт уменьшения размеров. Учитывая растущие потребности современной прикладной науки, изучение физических свойств наноструктурированных веществ и нанокompозитов имеет большое значение.

В частности, значительное внимание уделяется нанокompозитам на основе пористых матриц, в которые вводятся твердые и жидкие вещества, такие как сегнетоэлектрики, полупроводники, органические жидкости, ферромагнетики, металлы и металлические сплавы. При этом центральным вопросом физики нанокompозитов становится выявление изменений свойств веществ в условиях наноконфайнмента по сравнению с объемным случаем. Для металлов и сплавов, введенных в нанопористые матрицы, наблюдаются изменения структурных и динамических характеристик, индуцированные наноконфайнментом. Следует отметить, что при исследовании веществ в условиях наноконфайнмента возможно использовать те же экспериментальные методы, что и для объемных образцов. Этот

33-06-610 от 04.07.2024



факт позволяет сравнивать результаты измерений для наноразмерных частиц и объемных веществ будучи уверенными, что наблюдаемые изменения обусловлены не различием экспериментальных методов, а исключительно отличиями физических свойств вещества при переходе к наномасштабу. Одним из самых информативных экспериментальных методов для изучения нанокompозитов, созданных посредством введения металлических частиц в различные нанопористые матрицы, является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Важным преимуществом ЯМР является высокая чувствительность к локальным изменениям в веществе.

Работа соискателя посвящена исследованиям особенностей физических свойств галлийсодержащих сплавов Ga-In и Ga-In-Sn в условиях наноконфайнмента методом ЯМР. В работе представлено изучение фазового перехода жидкость-жидкость в бинарном сплаве Ga-In, введенном в поры опаловой матрицы, исследование замедления атомной подвижности в жидком тройном сплаве Ga-In-Sn в нанопористых матрицах и влияние его на величину сдвига резонансных линий ЯМР, изучение формирования в твердом эвтектическом сплаве Ga-In в порах опаловой матрицы кристаллической фазы со структурой  $\beta$ -Ga.

Исходя из вышеописанного, тема диссертации соискателя соответствует актуальным задачам физики конденсированного состояния.

### Структура и содержание работы.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем работы составляет 92 страницы и включает в себя 37 рисунков и 5 таблиц. Список литературы включает в себя 141 наименование.

**Введение** описывает актуальность темы диссертационной работы. В нем представлены цель работы, поставленные задачи, научная новизна, научная и практическая значимость полученных результатов, личный вклад соискателя, краткое содержание работы, основные научные результаты и положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен краткий обзор основных понятий и методик, используемых в работе. Описаны сдвиг Найта, функции формы линии ЯМР, понятие ядерной спин-решеточной релаксации. Дано краткое описание модели динамического квадрупольного сдвига линии ЯМР.

**Вторая глава** посвящена обнаруженному фазовому переходу типа жидкость-жидкость в бинарном сплаве Ga-In в порах искусственного опала. Полученные в данной части работы экспериментальные данные продемонстрировали в диапазоне температур 165 – 175 К расслоение расплава Ga-In на практически чистый галлий с пренебрежимо малой примесью индия и расплав Ga-In с более высокой концентрацией индия. Также в главе представлены данные о том, что в части расплава, обедненной индием, происходит фазовый переход типа жидкость-жидкость.

**В третьей главе** описано исследование методом ЯМР кристаллической фазы со структурой  $\beta$ -Ga, которая образуется при затвердевании бинарного сплава Ga-In в порах опаловой матрицы и является стабильной в данных условиях. Для данной фазы представлены полученные температурные зависимости изотропного сдвига линии ЯМР  $\delta_{iso}$  и квадрупольных констант  $C_q$  для изотопов  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$ . Также в данной главе представлены температурные измерения времени спин-решеточной релаксации в твердом сплаве Ga-In со структурой  $\beta$ -Ga, демонстрирующие, что в диапазоне температур от 215 К до 240 К вклад в спин-решеточную релаксацию вносят два основных механизма – механизм взаимодействия квадрупольных моментов с динамическими градиентами электрических полей и механизм взаимодействия магнитных моментов с электронами проводимости. В главе приведено выявленное



уменьшение времени корреляции атомного движения от 7.9 до 0.27  $\mu\text{s}$ , а также рассчитана энергия активации атомного движения  $E_a = 7200 \text{ K} = 0.62 \text{ eV}$ .

**Четвертая глава** описывает исследование атомной подвижности в жидком сплаве Ga-In-Sn в объемном образце, в сплаве в порах искусственного опала со средним диаметром шаров аморфного кремнезема 210 nm и пористых стеклах с характерным размером пор 7 и 18 nm в различных магнитных полях. В главе продемонстрировано уширение резонансной линии ЯМР и уменьшение сдвига Найта изотопов галлия  $^{71}\text{Ga}$  и  $^{69}\text{Ga}$  и изотопа индия  $^{115}\text{In}$ , растущее по мере уменьшения размера пор. Представлены результаты измерений спин-решеточной релаксации, из анализа результатов сделаны выводы о том, что по мере уменьшения размеров пор доминирование магнитного механизма в спин-решеточной релаксации уменьшается и основной вклад в спин-решеточную релаксацию дает квадрупольный механизм. Из проведенной оценки времени корреляции атомного движения представлен вывод о том, что в тройном расплаве Ga-In-Sn в условиях наноконфайнмента происходит значительное уменьшение скорости атомной диффузии по сравнению с объемным случаем и по мере уменьшения диаметра пор замедление диффузии прогрессирует.

**В пятой главе** представлены результаты исследования ЯМР тройного расплава Ga-In-Sn в объеме и различных пористых матрицах и описано применение модели динамического квадрупольного сдвига линии ЯМР для интерпретации зависимости сдвигов резонансных линий от двух изотопов галлия, а также от напряженности постоянного магнитного поля в пористом стекле с характерным размером пор 7 nm. При помощи этой модели было получено время корреляции атомного движения  $\tau_c$ . Продемонстрирована согласованность результатов вычисления  $\tau_c$  при помощи модели динамического квадрупольного сдвига линии ЯМР и при помощи метода, основанного на измерении времени спин-решеточной релаксации.

**Заключительная часть работы** содержит в себе краткие выводы и основные результаты.

**Научная новизна.** Из полученных автором новых научных результатов можно выделить следующие:

1. Впервые наблюдался и был подробно изучен фазовый переход жидкость-жидкость в бинарном расплаве Ga-In в порах искусственного опала. Наблюдалось изменение фазовой диаграммы сплава Ga-In по сравнению с фазовой диаграммой объемного сплава, заключающееся в смещении положения эвтектической точки по концентрации.
2. Впервые обнаружено уменьшение сдвига Найта линий ЯМР изотопов галлия и изотопа индия  $^{115}\text{In}$  для тройного жидкого сплава Ga-In-Sn, в порах различных нанопористых матриц по сравнению с объемным расплавом, коррелирующее с размером пор.
3. Для тройного расплава Ga-In-Sn, в нанопористом стекле с размером пор 7 nm, впервые наблюдалось различие частотного сдвига резонансной линии ЯМР от изотопов галлия и от величины постоянного магнитного поля. Впервые для интерпретации данных особенностей была применена модель динамического квадрупольного сдвига линии ЯМР.
4. Для тройного сплава Ga-In-Sn в различных нанопористых матрицах обнаружено замедление атомной диффузии, возрастающее с уменьшением характерного размера пор. Продемонстрирована самосогласованность данных об атомной подвижности, полученных из исследования спиновой релаксации и сдвигов резонансных линий.



5. Впервые наблюдалось формирование и стабилизация кристаллической фазы со структурой  $\beta$ -Ga бинарного сплава Ga-In в порах опаловой матрицы, выявлена температурная область ее существования и найдены значения квадрупольной константы в этой области температур.

**Практическая значимость.** Информация, полученная в диссертационной работе, может быть полезна при проектировании новых и улучшении существующих технических устройств, использующих сплавы Ga-In и Ga-In-Sn. Это касается усовершенствования простых нетоксичных термометров, солнечных батарей, улучшения качеств жидких хладагентов и теплоносителей, а также разработки гибких и деформируемых электронных элементов для таких передовых областей, как создание искусственных мышц и тактильных сенсоров, жидкая робототехника, 3D-печать, наномедицина и многое другое. Результаты данной работы углубляют понимание влияния наноконфайнмента на физические свойства жидких и твердых металлических эвтектических сплавов, их можно применять в учебном процессе для подготовки специалистов в области нанофизики.

**Обоснованность и достоверность** полученных результатов подтверждаются использованием проверенных экспериментальных методов на современном высокоточном оборудовании и применением методов обработки экспериментальных данных, доказавших свою надежность в предыдущих исследованиях, а также воспроизводимостью и согласованностью экспериментальных результатов. Там, где это возможно, достоверность результатов проверяется сравнением с данными других авторов. Основные результаты диссертационной работы были опубликованы в 6 научных статьях в журналах, индексируемых в наукометрических базах Web of Science и Scopus и представлены на 4 международных научных конференциях.

#### **Замечания.**

1. При измерении температурной эволюции сигнала ЯМР  $^{71}\text{Ga}$  (рис. 2.5) положение линии при понижении температуры сначала изменяется в сторону высоких частот, а затем сдвигается в сторону низких частот. Причины такого поведения линии не объясняются.

2. Зависимость обратного времени спин-решеточной релаксации  $1/T_1$  изотопа  $^{71}\text{Ga}$  от температуры (рис. 3.5) при температуре около 215 К довольно резко меняется с линейной на суперлинейную. Автор объясняет это явления возрастающей ролью квадрупольного вклада в спин-решеточную релаксацию с увеличением температуры. Однако осталось неясной причина столь резкого порогового увеличения квадрупольного вклада при этой температуре.

3. Интерпретация результатов измерений спин-решеточной релаксации для двух сосуществующих компонент ЯМР сигнала галлия в жидком сплаве Ga-In в порах опала в момент фазового перехода жидкость-жидкость не представляется завершенной. В частности, это касается различия времен спин-решеточной релаксации  $T_1$  для каждой из компонент.

4. В диссертации лишь в малом объеме упоминается фазовый переход жидкость-жидкость, обнаруженный автором в тройном расплаве Ga-In-Sn в опале. Эти данные представлены только для обоснования выводов, сделанных при обсуждении фазового перехода жидкость-жидкость в бинарном расплаве Ga-In в порах опала, однако их можно было бы также представить в виде самостоятельного научного материала в рамках диссертационной работы.

5. В главах 4 и 5 не дано объяснение, почему в некоторых измерениях времен спин-решеточной релаксации для сплава Ga-In-Sn методом «inversion recovery» не достигнута инверсия сигнала.



Указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы.

**Заключение.** Диссертационная работа Нефедова Дениса Юрьевича на тему «ЯМР сплавов Ga-In и Ga-In-Sn в условиях наноконфайнмента» является законченной научной работой, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний, соответствует паспорту научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния и удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям, предъявляемым Санкт-Петербургским государственным университетом. Диссертация удовлетворяет требованиям, установленным приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском университете», соискатель заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния.

Доклад Нефедова Д.Ю. по теме диссертации заслушан и обсужден, отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на заседании Высшей инженерно-физической школы (ВИФШ) института электроники и телекоммуникаций (ИЭиТ) СПбПУ, протокол № 25 от 25 июня 2024 г.

Отзыв ведущей организации подготовил профессор Высшей инженерно-физической школы института электроники и телекоммуникаций СПбПУ, д.ф.-м.н., профессор Фирсов Дмитрий Анатольевич.

Профессор ВИФШ ИЭиТ, д.ф.-м.н.



Д.А.Фирсов

Председатель заседания,  
директор ВИФШ ИЭиТ, д.ф.-м.н.



И.С.Мухин

**Сведения о ведущей организации:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» («СПбПУ»), ул. Политехническая, д. 29 литера Б, Санкт-Петербург, 195251, тел.: +7 (812) 775-05-30, e-mail: office@spbstu.ru