

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института
структурной макрокинетики и проблем
материаловедения Российской
академии наук,
член-корреспондент РАН

М.И. Алымов

26 ноября 2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Моисеенко Евгения Тимофеевича «Структурные фазовые превращения и атомное упорядочение при твердофазных реакциях в тонкопленочных системах Cu/Au и Pd/Fe», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

В последние годы наблюдается непрерывный рост интереса к исследованиям свойств наноматериалов, что обусловлено как необходимостью создания новых функциональных материалов, так и развитием методов исследований. Известно, что физические и химические свойства наноматериалов существенно отличаются от свойств массивных материалов. Одним из факторов, определяющих физические свойства материалов, является их кристаллическая структура. В связи с этим значительный интерес представляет изучение изменений структуры под влиянием внешних воздействий. Для характеристики кристаллических структур наноматериалов широко применяются современные методы структурных исследований, среди которых важное место занимают методы просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов. Работа Е.Т. Моисеенко посвящена исследованию изменений кристаллической

структуры и, в частности, формированию атомно-упорядоченных структур, при твердофазных реакциях в тонкопленочных системах Cu/Au и Pd/ α -Fe(001). Необходимо отметить, что исследования выполнены методами *in situ* просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов, т. е. информация об изменениях структуры образцов получали непосредственно в процессе этих изменений. Таким образом важность и актуальность рецензируемой работы не вызывает сомнений.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 128 страницах и включает 40 рисунков и 4 таблицы. Список цитируемой литературы включает 126 наименований.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, представлены цель и задачи, охарактеризована научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В обзоре литературы приведены основные результаты экспериментальных и теоретических работ, посвященных процессам твердофазных реакций и атомного упорядочения в наноматериалах Cu/Au и Pd/Fe. На основании приведенного обзора литературы сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе представлены использованные в работе методы исследования, а именно: методы *in situ* просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов, энергодисперсионная спектроскопия. Также в главе приведена информация об условиях получения объектов исследования. Исследованные образцы представляли собой двухслойные тонкие пленки Cu/Au и Pd/ α -Fe(001), суммарная толщина отдельной тонкопленочной системы не превышала 50-60 нм.

В третьей и четвертой главах представлены результаты экспериментальных исследований изменений кристаллической структуры

тонкопленочных систем Cu/Au различного состава в процессе твердофазных реакций, инициированных термическим нагревом. Установлена температура начала твердофазной реакции, определены фазы, формирующиеся в результате. Показано, что на начальных этапах твердофазной реакции в двухслойных тонких пленках Cu/Au с атомным соотношением Cu:Au $\approx$ 1:1 формируются нанокристаллиты твердого раствора Cu-Au с областью когерентного рассеяния $\approx$ 1 нм. Предложена последовательность образования фаз на начальных этапах твердофазных реакций в исследованных тонких двухслойных пленках Cu/Au различного состава. Предположено, что формирование нанокристаллитов является результатом взаимодиффузии меди и золота. Также представлены результаты исследований фазовых переходов типа порядок-беспорядок в исследованных тонких пленках Cu/Au, установлены температуры переходов.

В пятой главе представлены результаты электронно-микроскопических и электронографических исследований процессов твердофазной реакции и перехода типа порядок-беспорядок в двухслойных тонких пленках Pd/ α -Fe(001) с атомным соотношением Pd:Fe $\approx$ 1:1. Установлена температура начала твердофазной реакции, предложена последовательность формирования фаз в результате твердофазной реакции. Особое внимание уделено фазовому переходу типа порядок-беспорядок в исследованных пленках. Установлено, что температура перехода смещена на 35 °C в сторону высоких температур по сравнению с фазовой диаграммой. Предположено, что это связано с более высокой концентрацией атомов палладия на границах кристаллических зерен PdFe за счет зернограничной адсорбции.

Наиболее значимые результаты, полученные автором, состоят в том, что:

1. Обнаружено, что на начальных этапах твердофазной реакции в двухслойных поликристаллических пленках Cu/Au формируется матрица с включенными в нее кристаллитами размером 4-6 нм, состоящими из смеси атомно-неупорядоченной фазы CuAu и атомно-упорядоченной фазы CuAuI.

Матрица представляет собой нанокристаллиты твердого раствора Cu-Au с областью когерентного рассеяния ≈ 1 нм.

2. Установлено, что температура фазового перехода типа порядок-беспорядок в тонких пленках FePd ($L1_0$ -FePd $\rightarrow$ FePd) смещена на 35 °C в сторону более высоких температур по сравнению с равновесным значением. Предположено, что этот эффект связан с более высокой концентрацией атомов палладия на границах кристаллических зерен FePd за счет зернограничной адсорбции.

Достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений и подтверждается их внутренней непротиворечивостью, повторяемостью и воспроизводимостью, а также использованием современных взаимодополняющих методов исследований.

Результаты работы можно рекомендовать для использования в научных и учебных организациях, в которых ведутся исследования по сходной тематике: Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики твердого тела Российской академии наук, Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» и других образовательных и производственных организациях.

По существу диссертационной работы необходимо сделать следующие замечания:

1. Не совсем понятно, что подразумевается под температурой начала твердофазных реакций. Кроме того, необходимо учитывать, что определенные в настоящей работе температуры начала твердофазной реакции

зависят от скорости нагрева, условий получения и параметров пленок, а также от чувствительности прибора и не являются характеристикой твердофазных реакций.

2. Не совсем корректно указаны размеры кристаллитов, т.к. на электронно-микроскопических изображениях наблюдаются зерна, которые могут состоять из более мелких кристаллитов, неразличимых на изображении. Более точное значение размера кристаллитов могли бы быть получены в результате проведения рентгеновских исследований.

3. В главе 4 указано, что формирование длиннопериодической атомно-упорядоченной структуры CuAuII во всем объеме образца в процессе отжига не было достигнуто из-за недостатка времени для формирования этой фазы. Не ясно, почему не были проведены эксперименты с достаточной длительностью отжига.

Приведенные замечания не носят принципиального характера и потому не снижают ценности диссертационной работы и ее результатов и не влияют на высокую оценку работы.

Доклад Моисеенко Е.Т. по материалам диссертационной работы был заслушан на семинаре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук 25 ноября 2014 г., протокол №10. По результатам обсуждения диссертация получила положительную оценку. Результаты работы достаточно полно опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендуемых ВАК РФ, а также неоднократно представлены на российских и международных научных конференциях. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации и представленные в ней выводы.

Считаем, что диссертационная работа «Структурные фазовые превращения и атомное упорядочение при твердофазных реакциях в тонкопленочных системах Cu/Au и Pd/Fe » является научно-квалификационной работой,

которая по своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и практической значимости полученных результатов удовлетворяет пункту 9 "Положения о присуждении ученых степеней", утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор Моисеенко Евгений Тимофеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Старший научный сотрудник
ИСМАН, к.ф.-м.н.



Н.Ф.Шкодич

Ученый секретарь ИСМАН, к.ф.-м.н.



О.К. Камынина

СПИСОК

опубликованных научных работ сотрудников

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук

№ п/п	Наименование работы	Вид работы	Выходные данные	Соавторы
1	2	3	4	5
1	Influence of the high energy ball milling on structure and reactivity of the Ni+Al powder mixture	статья	Journal of Alloys and Compounds. - 2013. - Vol. 577. - P. 600-605	Rogachev A. S. Shkodich N. F. Vadchenko S. G. Kovalev D. Y. Rouvimov S. Nepapushev A. A. Mukasyan A. S. Baras F.
2	Microstructure development during NiAl intermetallic synthesis in reactive Ni-Al nanolayers: numerical investigations vs. TEM observations	статья	Surface and Coatings Technology. - 2013. - V. 215. - P. 485-492	Politano O. Baras F. Mukasyan A. S. Vadchenko S. G. Rogachev A.S.
3	Solution combustion synthesis of nano-crystalline metallic materials: mechanistic studies	статья	Journal of Physic Chemistry C. - 2013. - V. 117. - No. 46. - P. 24417-24427	Manukyan K. V. Cross A. Wolf E. E. Mukasyan A. S. Roslyakov S. Rogachev A.S. Rouvimov S.
4	Structure evolution and reaction mechanism in the Ni/Al reactive multilayer nanofilms	статья	Acta Materialia. - 2014. - V. 66. - P. 86-96	Rogachev A.S. Vadchenko S. G. Sachkova N. V. Baras F. Politano O. Rouvimov S. Mukasyan A. S.
5	Reactivity of mechanically activated powder blends: role of micro and nano structures	статья	International Journal of Self-Propagating High-Temperature	Rogachev A.S. Shkodich N.F. Vadchenko S. G.

			Synthesis. - 2013. - V. 22. - No. 4. - P. 210-216	Sachkova N. V. Boyarchenko O. D. Baras F. Chassagnon R.
6	Многослойные наноструктурные тепловыделяющие покрытия. Получение и аттестация механических и трибологических свойств	статья	Металлург. - 2010. - Т. 9. - С. 66-74	Левашов Е.А. Петржик М.И. Тюрина М.Я. Кирюханцев- Корнеев Ф.В. Цыганков П.А. Рогачев А.С.
7	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошков карбида кремния	статья	Доклады Академии наук. - 2013. - Т. 449. - № 2. - С. 176	Московских Д. О. Мукасян А. С. Рогачев А.С.
8	SHS of TiC-TiNi composites: effect of initial temperature and nanosized refractory additives	статья	International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. - 2012. - V. 21. - No. 4. - P. 202-211	Pogozhev Y. S. Potanin A. Y. Levashov E. A. Kochetov N. A. Kovalev D. Y. Rogachev A.S.
9	Unsteady transformations in thin two-component films: a model taken into account random particle size distribution	статья	International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. - 2012. - V. 21. - No. 2. - P. 75- 82	Krishenik P. M. Rogachev S. A. Shkadinsky K. G.
10	Size effect in the structure and properties of condensed matter	статья	Journal of Structural Chemistry. - 2011. - Vol. 52. - No. 3. - P. 602-615	Batsanov S. S.
11	Получение, электропроводность и газочувствительные свойства тонких пленок феррита никеля	статья	Доклады Академии наук. - 2012. - Т. 444. - № 4. - С. 396	Бусурин С. М. Цыганков П. А. Бусурина М. Л. Ковалев И. Д. Боярченко О. Д. Сачкова Н. В. Сычев А. Е.

12	Synthesis of copper ferrite nanoparticles	статья	Inorganic Materials. - 2013. - V. 49. - No. 6. - P. 606-615	Kuznetsov M. V. Morozov Y. G. Belousova O. V.
13	Исследование процессов зернограничного и межфазного проскальзывания в наноламнатах системы Cu/Nb	статья	Российские нанотехнологии. - 2013. - Т. 8. - № 11-12. - С. 91-95	Клименко Д. Н. Колобов Ю. Р. Карпов М. И. Моржов В. П. Голосов Е. В. Раточка И. В.
14	Определение оптимальных условий синтеза в тройной системе Ti-Al-N для получения продуктов, содержащих наибольшее количества MAX-фаз	статья	Башкирский химический журнал. - 2012. - Т. 19. - № 4. - С. 162-165	Колесников С. И. Кондаков А. А. Милосердов П. А. Новицкий И. М. Бардин М. А.
15	Размерный эффект в строении и свойствах конденсированных веществ	статья	Журнал структурной химии. - 2011. - Т. 52. - № 3. - С. 618-630	Бацанов С. С.

Список верен:

Ученый секретарь ИСМАН,
к.ф.-м.н.



О. К. Камынина