

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу

Несова Сергея Николаевича

**«Атомная и электронная структура композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова, полученных с применением газофазного и ионно-плазменного методов»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

### **Актуальность темы диссертации**

Композиты на основе массивов многостенных углеродных нанотрубок МУНТ, декорированных слоями либо наночастицами оксида олова ( $\text{SnO}_x/\text{УНТ}$ ), являются перспективным материалом для изготовления чувствительных элементов газовых сенсоров, рабочих электродов литий-ионных аккумуляторов и ряда других практических применений. Проблема формирования новых наноструктурированных композитных материалов, обладающих необходимой структурой и заданным набором физико-химических свойств, тесно связана с задачами по исследованию процессов, протекающих при синтезе, а также с предварительной обработкой и последующей модификацией формируемого материала. Важным аспектом, при этом, является получение детальной информации о взаимодействии внешней поверхности углеродных трубок с осажденным на нее оксидом металла, поскольку именно этим во многом определяются особенности процессов транспорта зарядов, механические свойства и другие характеристики композитов. Диссертация Несова С.Н. «Атомная и электронная структура композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова, полученных с применением газофазного и ионно-плазменного методов» посвящена изучению закономерностей формирования, электронно-энергетического строения и структуры композитов на основе массивов МУНТ и оксида олова, в зависимости от метода получения, вакуумной термической и ионной обработки. Одной из главных задач работы является изучение атомной и электронной структуры интерфейсов композитов и анализ взаимодействия оксидов олова с внешними стенками углеродных нанотрубок в сформированных композитах. В связи с этим, тема диссертационной работы Несова С.Н., ее цель и решаемые задачи являются актуальными и имеют значение для развития физики конденсированного состояния.

### **Общая характеристика работы**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения. Работа изложена на 179 страницах, содержит 53 рисунка, 19 таблиц, библиографический список включает 203 наименования.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор современной литературы по теме диссертации. Проведен анализ работ, по исследованию атомного и электронного строения наноструктурированного углерода, а также оксидов олова различного состава, с применением методов рентгеновской и электронной спектроскопии. Представлены работы, посвященные влиянию структурных дефектов и химического состояния наноструктурированного углерода на особенности его взаимодействия с оксидами металлов. В заключительной части обзора рассмотрены известные подходы к экспериментальному исследованию наноструктурированных композитных материалов на основе углерода и оксидов металлов с применением рентгеноэлектронных методов анализа. Обосновано соответствие применяемых в работе методов и подходов, поставленным целям и задачам.

Вторая глава является методической. Приводятся методические условия синтеза массивов МУНТ, формирования на их основе композитов SnO<sub>x</sub>/МУНТ, с использованием методов газофазного осаждения и магнетронного распыления. Даны характеристики оборудования, использованного для облучения массивов МУНТ ионами аргона, с целью изменения структурно-химического состояния поверхности углеродных нанотрубок. Приведены характеристики использованного аналитического оборудования, а также методики измерения и обработки экспериментальных результатов.

Третья глава посвящена исследованию закономерностей формирования и изменения атомного и электронного строения, структуры композитов SnO<sub>x</sub>/МУНТ в зависимости от методов формирования, режимов вакуумной термической обработки, а также структурно-химического состояния поверхности МУНТ. Проведен детальный сравнительный анализ атомного строения и электронно-энергетического спектра композитов SnO<sub>x</sub>/МУНТ, сформированных с применением методов газофазного осаждения и магнетронного распыления. На основе представленных экспериментальных данных, включая результаты, полученные в Российско-Немецкой лаборатории установки мегасайенс BESSY II (Гельмгольц-Центр-Берлин, Германия), определены основные закономерности формирования структуры композитов SnO<sub>x</sub>/МУНТ в зависимости от использованного метода получения. Изучена трансформация морфологии, физико-химического состояния, состава, структуры и электронно-энергетического спектра полученных композитов в условиях вакуумных термических обработок в диапазоне температур от 300 до 800 °С. Исследовано влияние структурных дефектов, формируемых в стенках МУНТ вследствие облучения ионами аргона, на структуру и состав оксида олова, а также характер взаимодействия на интерфейсах «МУНТ - оксид олова».

В заключении отмечена возможность дальнейшего развития темы и сформулированы основные выводы диссертационной работы.

### **Научная новизна и достоверность полученных результатов**

В ходе выполнения работы Несовым С.Н. были получены новые данные о закономерностях формирования атомного и электронного строения композитов SnO<sub>x</sub>/МУНТ при использовании физического и химического методов осаждения оксида олова на поверхность МУНТ. Впервые, с применением комплекса высокоразрешающих методов рентгеновской и электронной спектроскопии и электронной микроскопии, получены данные о процессах, протекающих в условиях вакуумного отжига композитных структур сложного состава на основе углеродных нанотрубок, содержащих оксиды олова. На качественном уровне изучены состав и структура дефектов и функциональных групп, формирующихся в стенках МУНТ под влиянием ионного облучения непрерывным пучком ионов, и установлена их роль в формировании химических связей на интерфейсах «МУНТ - оксид олова» при последующем формировании композитов методом химического газофазного осаждения. Новизна полученных данных не вызывает сомнения и подтверждается их публикацией в 12 научных статьях в реферируемых отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК, а также 9 публикациями в сборниках трудов профильных российских и международных конференций и научных школ.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных экспериментальных методов анализа, применением аттестованного оборудования российских и зарубежных лабораторий, в том числе оборудования Российско-Немецкой лаборатории и канала вывода синхротронного излучения электронного накопителя (установки класса "мегасайенс") BESSY II, а также использованием современных подходов к обработке и интерпретации экспериментальных результатов.

### **Практическая значимость**

Полученные результаты исследований структуры и физико-химического состояния композитов SnO<sub>x</sub>/МУНТ в зависимости от метода формирования, предварительной ионной и последующей термической модификации расширяют базу научной информации о наноструктурированных композитных материалах и могут быть использованы при практической разработке методов синтеза и режимов обработки функциональных материалов для газовой сенсорики и технологии литий-ионных батарей. Установлено, что структура формируемых композитов определяется, в первую очередь, изменением структурно-химического состояния углерода в стенках МУНТ в процессе формирования композитов. Результаты проведенных исследований



показали, что трансформация композитных наноструктур SnO<sub>x</sub>/МУНТ в условиях вакуумных термообработок, определяется структурой и химическим составом оксида олова, а также степенью дефектности кристаллической структуры внешних стенок МУНТ. Показано, что облучение ионами аргона является эффективным методом функционализации поверхности МУНТ при формировании композитов методом CVD, способным повысить межфазную адгезию и позволяющим влиять на кристаллическую структуру и состав оксида олова в композитах. Таким образом, полученные в работе результаты безусловно обладают значимостью для развития индустрии наносистем и технологии получения и обработки функциональных наноматериалов.

### **Замечания по диссертации**

1. Одним из важных полученных результатов работы является то, что "механизмы процессов, протекающих в композитах SnO<sub>x</sub>/МУНТ в условиях вакуумных термообработок, определяются структурой и химическим составом оксида олова и степенью дефектности кристаллической структуры внешних стенок МУНТ". **Не ясно**, о каких конкретно механизмах и процессах идет речь. Кроме того, при изучении наноразмерных структур, их модификации **очевидным** является факт существенного влияния физико-химического и структурного состояния покрытия этих наноструктур на проявляемые свойства. Оксиды олова, образующие поверхностные наноструктуры, включая активные границы раздела с внешними стенками углеродных нанотрубок исключением не являются.

2. Для изучения физико-химического состояния поверхностных слоев сформированных композитов автором справедливо использовался метод фотоэлектронной спектроскопии для экспериментального обнаружения значений энергий связи атомов кислорода, олова и углерода. С этой целью проводились разложения соответствующих зарегистрированных фотоэлектронных спектров на составляющие путем оптимизации сверки функций Гаусса и Лоренца. Однако, как указано на стр. 63, были проведены операции линейного вычитания фона для фотоэлектронных спектров, что в ряде случаев **не является** корректным подходом и может привести к нахождению некорректных значений энергий связи. В данном случае традиционно применяются методы, предложенные Ширли или Тугаардом, что позволяет учесть такие факторы как, например, фон неупруго рассеянных электронов. В то же время, судя по большинству фотоэлектронных спектров, приводимых в работе, фон вычитался именно по Ширли или Тугаарду. Также автором использовался метод Ширли для вычитания фона спектров XANES, однако корректность такого подхода **сомнительна**. Наконец, в работе **не обсуждается** вопрос выбора способа калибровки фотоэлектронных спектров поверхности композитных структур сложного состава, содержащего включения широкозонных материалов, что

однозначно должно приводить к смещениям экспериментально детектируемых спектров.

3. Анализ данных фотоэлектронных спектров 3d линии олова для композитов, полученных методом магнетронного распыления, показал достаточно ощутимый вклад компоненты Sn-O-C, еще более ощутимый вклад показан от этой связи в O 1s спектре (Рис. 3.12 и 3.13 соответственно). **Противоречивым** выглядит то, что для того же композита в спектре C 1s (Рис. 3.11) связь с оловом не показана, в тексте работы это также не обсуждается. Аналогичная ситуация наблюдается и для структур, подвергнутых температурному отжигу (раздел 3.3.2).

4. **Вызывает сомнение** предположение о восстановлении олова в CVD композитах SnO<sub>x</sub>/МУНТ после вакуумных отжигов (стр. 109-110, Рис.3.18). Наблюдение и рост после отжигов "вакансионного" преципитата Al вовсе не указывает даже на частичное восстановление SnO<sub>x</sub> до металла, тем более, что на Рис. 3.18 не наблюдается край поглощения металлического олова, который, как известно, расположен при энергиях ~ 485 эВ (то же и для XANES Sn M<sub>4,5</sub> в разделе 3.3.2.2). Более того, данные XPS для Sn 3d состояний этих же композитных структур, на которые ссылается автор в разделе 3.3.1.1, не содержат состояний металлического олова (Рис. 3.16).

Однако, сделанные замечания являются частными и не влияют на высокую положительную оценку диссертации в целом.

### **Заключение**

Диссертация Несова С.Н. является законченным научным исследованием, самостоятельно выполненным на высоком уровне. Результаты работы являются новыми, мотивированными и физически обоснованными. Выводы диссертации основаны на большом количестве экспериментальных результатов и не противоречат основным научным положениям. Содержание диссертации в полной мере соответствует паспорту специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния. Соответствие содержания диссертации специальности «Физика конденсированного состояния», по которой она представляется к защите, подтверждается публикациями соискателя в соответствующих научных журналах и участием в профильных конференциях.

Диссертационная работа Несова Сергея Николаевича «Атомная и электронная структура композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова, полученных с применением газофазного и ионно-плазменного методов», полностью удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 (с изменениями от 21.04.2016 №335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Несов Сергей Николаевич, заслуживает присуждения ему ученой степени

кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук

(01.04.10 – Физика полупроводников),

доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур

ФГБОУ ВО

«Воронежский государственный университет»

  
Турищев Сергей Юрьевич

«09» января 2018 года

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет».

Адрес организации:

394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1;

Телефон: +7 (473) 220-75-21;

E-mail: [tsu@phys.vsu.ru](mailto:tsu@phys.vsu.ru)

