

## **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 учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**Актуальность темы диссертации.** Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективным материалом для применения в современной технике и электронике. Так, они находят широкое применение при разработке сенсоров, анодов литий-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов. Добавление к массивам УНТ слоёв оксида олова приводит к появлению у такого композита замечательных механических и электрофизических характеристик. Вместе с тем, значительное влияние на свойства как массивов УНТ, а тем более и композитов УНТ/SnO<sub>x</sub> будет оказывать влияние химического состояния компонентов системы, их структурные особенности, в частности природа и типы образующихся химических связей, наличие и природа дефектов структуры. Особенно влияние дефектов и природы химических связей будет проявляться в изменениях электронного строения. Очевидно, что перечисленные факторы во многом будут зависеть от методов формирования композитов УНТ/SnO<sub>x</sub>. Решение такой задачи требует комплексного экспериментального исследования закономерностей формирования структуры композитов на основе массивов многостенных углеродных нанотрубок и оксида олова (SnO<sub>x</sub>/МУНТ) в зависимости от метода осаждения оксида на поверхность МУНТ, режимов предварительной и последующей обработки. Изучение закономерностей формирования структуры интерфейсов в многокомпонентных наноструктурированных системах открывает путь к получению новых материалов с заданным набором физико-химических характеристик, поскольку именно тип взаимодействия на межфазных границах во многом определяет морфологию, структуру и в конечном итоге,

свойства получаемых композитных материалов. Носкольку к началу работы и на данный момент многие аспекты и закономерности механизмов, происходящих в процессах формирования таких композитов были не ясны, **тему диссертационной работы Несова С.Н. следует признать актуальной.** Подтверждением актуальности работы диссертанта служит и то обстоятельство, что исследования по теме диссертации проводились при поддержке РФФИ и Омского научного центра СО РАН.

**Научная новизна диссертационной работы** сомнений не вызывает. Во-первых, автором впервые получен обширный комплекс данных об электронной структуре композитов  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ , сформированных различными методами. Им показано, что при формировании  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$  композитов методами CVD и магнетронного распыления на внешних стенках МУНТ образуются дефекты различной природы, и как следствие могут реализовываться различные механизмы взаимодействия оксида олова и МУНТ. Во-вторых, в экспериментах было показано, влияние термообработки, т.е. механизмы протекающие в её процессе, определяются, в первую очередь, структурой и химическим составом оксида олова.

Выполненная Несовым С.Н. диссертационная работа характеризуется **высокой практической значимостью.** Во-первых, полученный автором комплекс данных может быть использован при разработке новых газовых сенсоров и суперконденсаторов. Во-вторых, он пополняет базу данных об электронной структуре сложных композитов на основе УНТ и нестехиометричных оксидов металлов. В-третьих, он может быть использован в обучении студентов физических специальностей.

Детальное знакомство с диссертационной работой Несова С.Н. позволяет сделать уверенный вывод о **надёжности и достоверности её результатов.** В самом деле, в своей работе автор использовал современные передовые методики исследования, идеально подходящие для решения поставленных задач. Полученные результаты комплексного исследования качественно и количественно согласуются друг с другом. Более того,

продемонстрировано хорошее согласие результатов автора с результатами других исследователей, полученных независимыми способами. Далее, некоторые эксперименты проводились в ведущем зарубежном научном центре BESSY II (г. Берлин, Германия), что означает более серьёзное обсуждение как программы экспериментов, так и процедуры их проведения, а также более строгое обсуждение полученных результатов. Всё это обеспечило **обоснованность выводов**, сделанных на основе полученных автором результатов.

По теме исследований, вошедших в диссертацию, автором опубликовано 12 статей в ведущих реферируемых отечественных и зарубежных периодических изданиях из перечня ВАК РФ, их результаты докладывались на 10 конференциях, проводившихся в России. Всё это даёт основание говорить о **достаточной апробации результатов** диссертационной работы.

#### **Общая характеристика работы.**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. 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.

Первая глава является обзором научной литературы по теме диссертации. Дана общая характеристика рентгеноэлектронных методов анализа (XPS, XANES), а также изложены подходы, применяемые для анализа наноструктурированного углерода и оксидов металлов с использованием данных методов. Представлены работы, посвященные влиянию структурных дефектов и химического состояния наноструктурированного углерода на особенности его взаимодействия с оксидами металлов. В заключительной части первой главы представлен обзор работ, посвященных экспериментальному анализу

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.

Во второй главе изложены методологические аспекты диссертационной работы. Изложена методика синтеза массивов МУНТ и формирования на их основе композитов  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ , с использованием методов химического 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.

В третьей главе приведены результаты экспериментального исследования закономерностей формирования и изменения структуры композитов  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$  в зависимости от методов формирования, режимов вакуумной термической обработки, а также структурно-химического состояния поверхности МУНТ. Проведён сравнительный анализ атомной и электронной структуры композитов  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$ , сформированных с применением методов газофазного осаждения и магнетронного распыления. На основе представленных экспериментальных данных определены основные закономерности формирования структуры композитов  $\text{SnO}_x/\text{МУНТ}$  в зависимости от использованного метода получения. Изучены механизмы процессов, протекающих в полученных композитах в условиях вакуумных термических обработок в диапазоне температур (300 – 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.

**Замечания по диссертации.** По содержанию работы, по методам получения результатов, по глубине анализа, по сделанным на их основе выводам серьёзных замечаний у оппонента нет. Тем не менее, нельзя не указать на ряд мелких **недостатков**, касающихся, прежде всего, оформления рукописей. Перечислим их.

1. При прочтении диссертации создаётся впечатление, что был перепутан ряд значений, что вызывает затруднения при прочтении. Первым моментом, где возникает такая путаница, является таблица 3.5 на странице 82. Диссертант пишет в абзаце прямо перед таблицей, описывая результаты представленные в ней: «отношение атомарных концентраций  $[O]/[Sn]$  позволяет говорить, что состав оксида олова в кластерах металлоксидного компонента данного композита близок к диоксиду олова». Речь идёт про формирование методом CVD. В тоже время, по данным таблицы 3.5 концентрация кислорода составляет 3,8 ат. %, а олова 6,6 ат. %, что при расчёте соотношения  $[O]/[Sn]$  даёт всего 0,57, что ощутимо далеко от предполагаемого автором 1,74. Далее на этой же странице автор пишет про композит, полученный методом магнетронного распыления (MP): «При этом достаточно низкое соотношение  $[O]/[Sn]$  позволяет говорить о значительном дефиците кислорода в составе металлоксидного компонента и предположить наличие нестехиометрических оксидов  $SnO_{1-x}$ ». При этом по данным таблицы 3.5 такое соотношение будет 0,63, а это даже больше, чем аналогичное значение для метода CVD. Требуется уточнить, в каком же месте таблицы допущена ошибка.

2. Далее, при обсуждении результатов XPS, композита полученного результатом MP автор пишет, что положение максимума основного пика соответствует значению 487,0 эВ и относит это положение к нестехиометричному оксиду  $SnO_x$ . При этом автор опирается на свои ранние работы, в качестве ссылок цитируя свои доклады на конференциях. К сожалению это не позволяет ознакомиться с аргументацией, которая приводится в цитируемой литературе. Вместе с тем по данным литературы и

самого автора положение пика  $\text{Sn}3d^{5/2}$  в  $\text{SnO}_2$  соответствует 487,2 эВ. Известно, что для элементов IV группы, например Si и Ge, химический сдвиг в спектрах остовных уровней на одну степень окисления составляет примерно 0,7-0,9 эВ (например, M. Matsui, H. Murakami, T. Fujioka, A. Ohta, S. Higashi, S. Miyazaki, Characterization of chemical bonding features at metal/ $\text{GeO}_2$  interfaces by X-rayphotoelectron spectroscopy, Microelectron. Eng. 88 (2011) 1549–1552). Зная также значение положения для металлического олова – 484,9 эВ, найдя данные для SnO в литературе (а их приводит в том числе и сам автор в ссылках [100] и [101], также автор приводит это значение и на рис. 3.23) – 486 эВ, кроме того по данным базы NIST для оксида  $\text{SnO}_{1,5}$  положение пика олова в нём составляет 486,5-486,8 эВ, мы можем в итоге предположить, что на одну степень окисления будет приходиться сдвиг в 0,5,-0,6 эВ. Таким образом, положение пика 487,0 эВ может соответствовать оксиду  $\text{SnO}_{2-x}$ .

3. На странице 115 автор пишет для случая композита, сформированного методом МР: «В §3.2 было показано, что высокое соотношение  $[\text{O}]/[\text{Sn}]$  для исходного композита...». В тоже время в пункте 3.2 совсем нет обсуждения этого соотношения и концентраций по данным РФЭС. Кроме того, в пункте 3.1 относительно данного композита автор пишет о «значительном дефиците кислорода». А на странице 120 автор снова заявляет о «значительном дефиците кислорода и присутствии оксидов Sn (II)». Затем, данные по данным таблицы 3.5 соотношение  $[\text{O}]/[\text{Sn}]$  0,63, а по данным таблицы 3.12 – 2,09-5,8. Требуется объяснения данных расхождений.

4. Также требуются пояснения и по предложенной формуле (3.1). Полученный слой  $\text{SnO}_{2-x}$  может уже существовать (какая-то часть) в исходном материале (как и говорит автор, в аморфном виде), а преобразования, отраженные в спектрах, будут свидетельствовать о его кристаллизации. Стоит отметить, что возможно этот механизм прояснили бы спектры валентной зоны и уровня Sn 4d, которые в данном случае автор не приводит.

5. В главе 2 говорилось о присутствии азота в углеродных нанотрубках на достаточно высоком уровне – 2-4 ат. %. Кроме того, на странице 86 говорится о дефектах в МУНТ, связанных с присутствием азота. Однако по данным EDX азот не обнаружен. В спектрах РФЭС есть некое повышение интенсивности в области пика азота 1s, но сам спектр N 1s отдельно снят не был. Требуется прояснить момент с присутствием азота и влиянием его на генерацию дефектов и, как следствие, адгезию оксида олова к МУНТ.

6. Автор пишет на стр. 63, что в РФЭС учитывался линейный фон, а на стр. 64, говорит, что для XANES иногда учитывался фон по Ширли. Вместе с тем, на рис. 3.10 и далее в РФЭС явно учтён фон по Ширли. Стоит ли считать, что автор ошибся на стр. 63 и 64? Далее на стр. 61 автор говорит, что обзорные РФЭС спектры снимались с шагом 0,05 эВ (обычная практика 0,5-1,0 эВ), а основные спектры с шагом 0,1 эВ. Этот момент также требует пояснения – чем обусловлен такой выбор или же это ошибка?

7. При знакомстве с диссертацией возникает ощущение о невычитанности текста перед опубликованием. Так, встречаются пропуски предлогов «к», «в». Как в тексте диссертации, так и в списке сокращений отсутствует целый ряд расшифровок, например ОУНТ на стр. 16, НОРГ на стр. 20 и т.д. Кроме того автор именуется одностенные углеродные нанотрубки то ОСУНТ (стр. 12), то ОУНТ (стр. 16 и далее). Не редко автор ссылается не на тот рисунок или таблицу, например, на стр. 89 рис. 3.10 вместо 3.9, на стр. 117, 124 и 129 табл. 3.11 вместо 3.12

**Заключение.** Отмеченные недостатки, однако, не сказываются на общей высокой оценке диссертационной работы Несова С.Н. Диссертация написана хорошим языком, графически прекрасно оформлена, автореферат в полной мере передаёт содержание диссертации. Считаю, что в целом автор достиг поставленной перед собой цели. Им внесён весомый научный и практический вклад в установление закономерностей формирования электронной структуры композитов нестехиометричный оксид олова / МУНТ. Объем полученных и обработанных экспериментальных результатов,

