

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

главного научного сотрудника лаборатории функциональных нанокompозитов, доктора физико-математических наук, профессора

Трахтенберга Леонида Израйлевича

на диссертацию Завидовского Ильи Алексеевича

«Влияние параметров импульсно-плазменного осаждения углеродных покрытий на их структуру, электрофизические и антибактериальные свойства», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.5. Физическая электроника.

Диссертационная работа И.А. Завидовского «Влияние параметров импульсно-плазменного осаждения углеродных покрытий на их структуру, электрофизические и антибактериальные свойства» посвящена анализу свойств наноструктурированных углеродных материалов. Большое число исследований в области материаловедения, посвященных углеродным покрытиям, сосредоточено на оценке соотношения sp^2/sp^3 -гибридизованных атомов углерода при различных условиях осаждения и последующем анализе упрочняющих свойств углеродных материалов, варьирующихся при их структурной перестройке. Кроме того, актуальные обзоры последних лет посвящаются рассмотрению прочностных и электрофизических свойств наноструктурированного углерода [Bogeat et al 2021 Crit. Reviews in Sol. State and Mater. Sci. 46 1 DOI 10.1080/10408436.2019.1671800], оптических свойств углеродных покрытий с встроенными наночастицами [Tamulevičius et al 2018 Rep. Prog. Phys. 81 024501 DOI 10.1088/1361-6633/aa966f], а также антибактериальному эффекту материалов на основе углерода [Xin et al 2018 Adv. Mater. 31 45 DOI 10.1002/adma.201804838].

В представленной диссертационной работе рассмотрены электрофизические и антибактериальные свойства углеродных покрытий, а также оптические и антибактериальные характеристики нанокompозитных углерод-серебряных материалов, т.е. те вопросы, к которым привлечено внимание многих российских и зарубежных научных коллективов. Вследствие этого проведенная работа, посвященная анализу взаимосвязи между условиями осаждения, структурой и функциональными характеристиками материалов, представляется **актуальной**, а также имеющей практическую ценность.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и вспомогательных разделов. Общий объем работы составляет 145 страниц.

Работа содержит 60 рисунков, 5 таблиц. Список литературы включает в себя 244 наименования.

Во **введении** рассмотрены цели, задачи и объект исследования, сформулированы выносимые на защиту положения и продемонстрирована актуальность диссертационной работы.

В **Главе 1** обсуждаются различные CVD- и PVD-методы, с помощью которых изготавливаются наноструктурированные углеродные покрытия. Рассмотрены преимущества и недостатки разных методов, показано, что метод импульсно-плазменного осаждения, использовавшийся в работе, позволяет поимпульсно наносить покрытия на полимерные и тканевые подложки, а также обладает рядом других преимуществ, обосновывающих необходимость его изучения в ходе работы.

В **Главе 2** рассмотрены физические основы методов, применяющихся для анализа структуры и свойств покрытий. При этом анализ структуры и свойств гидрогенизированных углеродных материалов проведен с проблемно-ориентированной точки зрения: раскрываются не только характеристики методов, но и присущие им недостатки, такие, как поверхностная чувствительность РФЭС, нечувствительность КР-спектроскопии к алмазной фазе, неоднозначность интерпретации СХПЭЭ. Представленное рассмотрение подтверждает обоснованность применения данных методов для исследования наноструктурированных углеродных покрытий в рамках данной работы.

В **Главе 3** рассмотрена структура и электрофизические свойства покрытий, изготовленных путем импульсно-плазменного распыления графитового катода в атмосфере смеси аргона и метана. Показано, что диссоциация метана в процессе роста пленки приводит к формированию в углеродной ta -С структуре включений размером с межплоскостным расстоянием порядка 3.8 \AA . Установлено, что включения имеют структуру на основе sp -гибридизованных углеродных цепочек. Показано, что появление спутников КР-линии 2040 см^{-1} , отвечающей цепочечной субструктуре, может быть атрибутировано проявлению многофононных реплик. Выявлено, что увеличение концентрации CH_4 в рабочей камере с 0 до 52% приводит к увеличению доли sp -углерода в структуре пленки и возрастанию удельного электросопротивления покрытий с 10^6 до $10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

В **Главе 4** рассмотрена структура и электрофизические свойства покрытий, изготовленных методом импульсно-плазменного осаждения в атмосфере смеси 80% аргона и 20% азота в условиях ионной стимуляции. По данным РФЭС и электронной дифракции установлено, что встраивание азота

в углеродную пленку в процессе ионно-стимулированного осаждения приводит к формированию в структуре субнанометровых графитовых кластеров. Было показано, что формирование графитовых наночастиц уменьшает удельное электросопротивление покрытий с 10^5 до ~ 10 Ом·см. В то же время, при увеличении энергии ионов имело место как увеличение доли sp^2 -гибридизованного углерода в структуре покрытий, так и уменьшение размера графитизированных нанокластеров. Был сделан вывод, согласно которому данные процессы оказывали конкурирующее влияние на электропроводность покрытий. Вследствие этого минимум электросопротивления для азотированных структур наблюдался при энергии ассистирования 400 эВ, а при ее возрастании до 800 эВ происходит увеличение сопротивления до $\sim 10^2$ Ом·см. Таким образом, условия осаждения покрытий, рассмотренные в Главах 3-4, позволяют управлять удельным электросопротивлением покрытий в пределах 6 порядков, охватывая диапазон от 10^2 до 10^8 Ом·см.

В Главе 5 были рассмотрены покрытия, изготовленные путем импульсно-плазменного распыления графитового катода с серебряными вставками в условиях ионного ассистирования. В данной главе подробно рассмотрена роль процессов ионно-индуцированного дефектообразования и усиления поверхностной диффузии на структуру покрытий, в частности, на распределение серебряных наночастиц по размерам. Помимо этого, были выявлены условия, при которых в спектрах оптического поглощения покрытий возможно возбуждение поверхностного плазмона, что представляет интерес для создания высокостабильных подложек для поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии.

В Главе 6 установлено, что покрытия на основе углерода, изготовленные при помощи метода импульсно-плазменного осаждения путем распыления графитового катода в атмосфере смеси $Ar/N_2/O_2$ и в условиях ассистирования ионами азота, подавляют формирование биопленок *Staphylococcus aureus* и снижают число адгезированных бактерий *Staphylococcus aureus* на 17–23% по сравнению с контрольными образцами. В свою очередь, углерод-серебряные покрытия подавляют формирование биопленок *Staphylococcus aureus* и *Pseudomonas aeruginosa*, а также уменьшают число адгезированных бактерий *Staphylococcus aureus* на 83% по сравнению с непокрытыми образцами. Представленные результаты интересны с точки зрения перспектив формирования покрытий для медицинских изделий.

Изложение материала в каждой из глав позволяет в полной мере оценить проблематику поставленных задач, подходы к их решению и полноту сформулированных выводов. В заключительной части каждой из глав 3-6, в которых представлены экспериментальные результаты, сформулирован мини-вывод, резюмирующий этапы работы, что положительно сказывается на доступности работы для читателей. Помимо графиков и диаграмм, полученных в ходе обработки результатов, главы 4-6 содержат вспомогательные рисунки, иллюстрирующие сформулированные автором положения. Каждый из описанных экспериментальных результатов вносит заметный вклад в данную работу, представленное изложение материала в рамках диссертации представляется логичным и обоснованным.

Новизна защищаемых положений обеспечивается тем, что в рамках диссертационной работы:

- Разработаны способы модификации метода импульсно-плазменного осаждения, позволяющие осуществлять нанесение наноструктурированных углеродных покрытий с различными электрофизическими, оптическими и антибактериальными свойствами.
- Впервые установлено, что в процессе импульсно-плазменного распыления графитового катода в атмосфере смеси аргона и метана в структуре углеродных пленок формируется фаза на основе sp-гибридизованных углеродных цепочек, оказывающая влияние на удельное электросопротивление углеродных покрытий.
- Впервые показано, что встраивание азота в углеродную пленку в процессе ионно-стимулированного импульсно-плазменного осаждения приводит к формированию в структуре субнанометровых графитовых кластеров, что позволяет уменьшать электросопротивление покрытий на 4–5 порядков относительно покрытий, полученных без стимуляции.
- Впервые проведено комплексное описание роли процессов ионно-индуцированного дефектообразования, поверхностной диффузии и селективного распыления на структуру углерод-серебряных покрытий.
- Впервые проведено систематическое описание влияния структурной модификации углеродных покрытий путем создания поверхностного оксидированного и азотированного слоя, а также

внедрения серебряных включений, на антибактериальные и антибиопленочные свойства материалов.

Совокупность представленных результатов характеризует высокую степень научной и практической новизны результатов рассматриваемой диссертационной работы.

Обоснованность и достоверность основных результатов и выводов диссертации обеспечивается использованием современного оборудования для напыления покрытий и для их аттестации методами микроскопии и спектроскопии, а также согласованностью результатов, полученных с помощью различных аналитических методов.

Результаты диссертационной работы изложены в 12 рецензируемых статьях, индексируемых в Scopus, опубликованных в том числе в журналах *Vacuum*, *Applied Physics A*, *Thin Solid Films*, а также в 10 изданиях в сборниках тезисов конференций. Все основные результаты и выводы диссертационной работы подтверждены публикациями в рецензируемых изданиях.

Содержимое автореферата охватывает основные результаты диссертационной работы, а также находится в соответствии с перечнем опубликованных статей. Материал автореферата достаточно полно отражает содержание и достоинства работы.

Вопросы и замечания.

1) Название работы «Влияние параметров импульсно-плазменного осаждения углеродных покрытий на их структуру, электрофизические и антибактериальные свойства» не в полной мере отражает то, что в рамках работы исследовались покрытия, содержащие не только углерод, но и серебряные включения, а также функциональный оксидированный слой.

2) На Рисунке 45 (раздел 5.7) спектр УФ-видимого поглощения покрытия, изготовленного в условиях «0.5 кВт, 300 эВ, 5 мА» существенно отличается от остальных спектров своим наклоном. Следовало бы дать объяснение, чем это может быть обусловлено.

3) В подразделе 4.3.4 по данным РФЭ-спектров делается вывод, что в объеме структуры «азот связан преимущественно с sp^2 -гибридизованным углеродом». В то же время, в подразделе 6.3.5 утверждается, что «РФЭС дает информацию о приповерхностных слоях, подверженных оксидированию и азотированию». Каким образом соотносятся эти утверждения?

4) Производилось ли перед снятием РФЭ-спектров травление поверхности образцов ионным пучком для получения информации об объеме материала?

5) Следовало бы перенести таблицу 2 на стр. 109 целиком, чтобы она не была разделена на 2 страницы. Также разумно перенести название таблицы 3 на стр. 115, чтобы название таблицы и сама таблица находились на одной странице.

Указанные замечания не снижают ценности и значимости работы. Диссертация находится в соответствии с критериями, установленными Положением о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова. Тематика диссертационной работы соответствует паспорту специальности 1.3.5. – «Физическая электроника». Автор диссертации – И.А. Завидовский – заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук.

Официальный оппонент: Трахтенберг Леонид Израйлевич,
доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории функциональных нанокompозитов Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН)

Тел.: +7 (499) 137-29-51

E-mail: litrakh@gmail.com

_____ Трахтенберг Л.И.

Подпись Л.И. Трахтенберга удостоверяю.
Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН, к.ф.-м.н.



_____ Ларичев М.Н.