

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Клеща Виктора Ивановича

на тему: «Эмиссия электронов из углеродных наноструктур»

по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Актуальность темы. Получение и изучение свойств наноразмерных структур и материалов на их основе является одним из активно развивающихся направлений научных исследований, которые нацелены на создание инновационных решений в различных отраслях промышленности. Значительное внимание уделяется исследованию углеродных наноматериалов, таких как, например, наноалмаз, графен, углеродные нанотрубки, фуллерены, которые демонстрируют уникальные механические, электронные, оптические и транспортные свойства. В частности, большое число работ направлено на создание, исследование и применение автоэмиссионных катодов на основе углеродных наноструктур. Углеродные автокатоды демонстрируют высокую стабильность, рекордные значения плотности тока, способны работать при относительно низком уровне вакуума и обладают рядом других преимуществ, которые определяют высокий практический интерес к разработке различных электровакуумных устройств на их основе. Вместе с этим, изучение эмиссии электронов из углеродных наноматериалов представляет и значительный фундаментальный интерес, связанный с возможностью исследования особенностей эмиссии из объектов с пониженной размерностью и уникальными электрофизическими свойствами, которые характерны для систем на основе углеродных наноразмерных структур.

Указанные обстоятельства определяют несомненную актуальность тематики диссертационной работы Клеща В.И. «Эмиссия электронов из углеродных наноструктур», в которой представлены результаты исследования

автоэлектронной эмиссии, фотоиндуцированных и других эффектов, наблюдавшихся в процессе эмиссии электронов, для катодов на основе широкого спектра углеродных материалов, включая различные формы графита и алмаза, углеродных нанотрубок, графена, их композитов и других углеродных образований.

Краткая характеристика основного содержания работы. Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Общий объем работы составляет 323 страницы, включает 175 рисунков и список литературы из 399 наименований. Диссертация хорошо структурирована и оформлена, написана ясным и лаконичным языком. Каждая глава диссертации сопровождается обзором литературы, в котором анализируется современное состояние исследований по соответствующей тематике.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, приведены формулировки цели и задач исследований, отмечена практическая значимость и новизна полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит описание научно-методического аппарата, использованного в работе. Приведены базовые сведения по теории автоэлектронной эмиссии из металлов и наноразмерных эмиттеров, включая основные формулы, используемые в последующих главах для анализа результатов эксперимента. Отмечается, что для теоретического описания эмиттеров нанометровых размеров существуют различные теоретические подходы, которые продолжают развиваться и уточняться в настоящее время. Также представлены основные сведения о подходах к экспериментальному исследованию автоэлектронной эмиссии, приведено общее описание использованных установок и методик измерений.

Вторая глава посвящена изучению автоэмиссионных катодов на основе графена, углеродных нанотрубок и углеродных нанопроволок. Проведенные исследования автоэлектронной эмиссии из края графеновых пленок, расположенных на диэлектрической подложке, показали возможность получения

достаточно стабильной эмиссии с высокой плотностью тока. Обнаруженный эффект гистерезиса в вольтамперных характеристиках был объяснен в рамках предположения о механическом отслаивании края графена под действием электрического поля. Данное предположение также находилось в согласии с экспериментальными данными, полученными в работе для автокатодов на основе графита. Сравнительное исследование металлических и полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок показало наличие определенных качественных отличий в их вольтамперных характеристиках, которые были объяснены различием в электронной структуре этих материалов. Исследование углеродных нанопроволок с радиусом менее одного нанометра, полученных на окончании алмазного острья в результате его структурной модификации при автоэлектронной эмиссии, показало, что для теоретического описания уровня эмиссионного тока из таких субнанометровых объектов необходимо учитывать изменения в величине электронного потока, падающего на потенциальный барьер, которые связаны с выраженным эффектом размерного квантования.

В третьей главе представлены результаты исследования многоэмиттерных холодных катодов большой площади на основе различных наноматериалов, включая одностенные и многостенные углеродные нанотрубки, нанографитные пленки, состоящие из углеродных наностенок и наносвитков, а также нановолокна оксидов различных металлов. Предложена математическая модель многоэмиттерного автокатада в виде массива ориентированных эмиттеров с высоким аспектным отношением, которая позволила объяснить экспериментальные значения пороговых полей и максимальных плотностей тока для исследованных материалов. Для катодов на основе углеродных нанотрубок были также исследованы возможности улучшения их эмиссионных характеристик с помощью структурной модификации, включая декорирование их поверхности фуллереноподобными частицами, внедрения в стенки нанотрубок нитрида бора, а также заполнения внутренних каналов нанотрубок хлоридом меди. Для нанографитных пленок была проведена оптимизация

параметров их синтеза с целью получения наилучших эмиссионных свойств. Исследована стабильность полученных нанографитных катодов в зависимости от различных экспериментальных условий, включая температуру, давление, длительность эксплуатации, степень термического окисления и другие. Для демонстрации потенциальных применений катодов на основе нанографитных пленок разработаны оригинальные конструкции, изготовлены прототипы и протестированы несколько разновидностей вакуумных электронных устройств, включая источники рентгеновского излучения, катодолуминесцентные лампы, электронные пушки для космических аппаратов и СВЧ-приборов.

Четвертая глава посвящена исследованию полевой и фотостимулированной электронной эмиссии из алмазных материалов. Представлены результаты комплексных измерений вольтамперных характеристик автоэлектронной эмиссии, временной стабильности эмиссионного тока, эмиссионной картины, а также энергетических спектров эмитированных электронов для острых алмазных эмиттеров иглоподобной формы с нанометровым радиусом вершины. Автоэмиссионные свойства микроигл были исследованы в том числе в зависимости от нагрева и освещения их поверхности лазерным излучением с различными характеристиками. На основе анализа полученных данных установлены механизмы электронной эмиссии и электропроводности алмазных микроигл. Также показано, что при высоком автоэмиссионном токе может происходить аморфизация и графитизация поверхностного слоя микроигл за счет их резистивного нагрева. Эксперименты с освещением показали, что поглощение лазерного излучения в объеме эмиттера приводит к изменению автоэмиссионного тока за счет фотопроводимости и нагрева, и в то же время поглощение в области окончания эмиттера приводит к изменению механизма эмиссии электронов, так, что наряду с автоэлектронной эмиссией могут наблюдаться процессы многофотонной фотоэмиссии и фотостимулированной автоэлектронной эмиссии.

Пятая глава содержит описание результатов исследования нового эффекта, обнаруженного для катодов на основе алмазных микроигл и одностенных

углеродных нанотрубок, и состоящего в том, что в процессе тренировки таких эмиттеров происходят качественные изменения в их автоэмиссионных свойствах, которые заключаются в возникновении периодических изменений в энергетическом спектре эмитированных электронов с прикладываемым напряжением и в соответствующем волнообразном виде вольтамперной характеристики. Как показали структурные исследования, данный эффект связан со структурной модификацией углеродного эмиттера, которая приводит к формированию наноразмерного выступа на его окончании. Для объяснения специфических автоэмиссионных характеристик такого нановыступа в работе разработана модель электронного транспорта, основанная на предположении о формировании потенциального барьера между нановыступом и телом эмиттера, наличие которого может приводить к выраженному эффекту кулоновской блокады и «одноэлектронным» эффектам. Проведенное моделирование показало достаточно убедительное качественное и в ряде случаев количественное соответствие расчетных и экспериментальных параметров автоэмиссионных зависимостей. В заключение главы проводится анализ общих свойств одноэлектронных автоэмиссионных систем, сравнение их характеристик с хорошо изученными твердотельными одноэлектронными гетероструктурами, а также обсуждаются возможности их использования на практике.

В шестой главе рассматриваются различные электромеханические эффекты, которые наблюдались в процессе исследования автоэлектронной эмиссии из катодов на основе графена, алмазных микроигл и углеродных нанотрубок. Показано, что при определенных условиях величина поперечных сил со стороны электрического поля, создаваемого на поверхности таких катодов для наблюдения автоэлектронной эмиссии, может быть достаточна для их существенной механической деформации. Установлено, что такая деформация эмиттеров может приводить к возникновению гистерезиса в вольтамперных характеристиках, изменению пространственного распределения электронов в пучке и другим эффектам. Наиболее интересным эффектом такого рода, обнаруженным в работе, является возникновение

устойчивых механических колебаний эмиттеров в процессе автоэлектронной эмиссии при приложении к ним постоянного напряжения. Разработанная модель электромеханической системы в виде вакуумного диода с гибким автоэмиссионным катодом, на который действуют упругая и пондеромоторная силы, показала, что при определенных условиях в такой системе может быть реализован автоколебательный режим, возникающий при отрицательных значениях эффективного коэффициента затухания. В заключение главы проведен анализ общих свойств таких автоколебательных вакуумных систем с гибкими катодами, определены условия на значения параметров системы, необходимые для возникновения автоколебаний, а также рассмотрены возможности практического использования обнаруженного эффекта в наноэлектромеханических устройствах.

В заключении перечислены основные результаты, сделаны общие выводы по работе и предложены направления дальнейших исследований и разработок в рамках темы диссертации.

Обоснованность, достоверность и новизна научных положений и выводов. Выводы, сделанные в диссертационной работе, и положения, выносимые на защиту, являются хорошо обоснованными и достоверными. Проведенные экспериментальные исследования выполнены с использованием современных методов и оборудования. Эмиссионные характеристики углеродных катодов получены с помощью набора взаимодополняющих и хорошо апробированных подходов. Для исследования структурных и физических характеристик материалов используется ряд стандартных аналитических методов, таких как растровая и просвечивающая электронная микроскопия, комбинационное рассеяние света и другие. Достоверность полученных экспериментальных данных подтверждается также их хорошей воспроизводимостью и соответствием результатам расчетов и моделирования. Разработанные в диссертации эмпирические и численные модели базируются на современных теоретических подходах, применяемых в физике конденсированного состояния. Результаты диссертационной работы были

представлены диссертантом и обсуждались на международных научных конференциях и семинарах по соответствующим тематикам.

Новизна научных положений и выводов не вызывает сомнений. В работе впервые экспериментально исследована электронная эмиссия для некоторых новых разновидностей углеродных наноструктур и материалов, обнаружен ряд новых эффектов, обусловленных эмиссией электронов, а также разработаны новые модели наблюдаемых явлений. Помимо этого, в работе предложены и научно обоснованы новые технические решения, направленные на эффективное использование наноструктурированных углеродных автокатодов в новых разновидностях электровакуумных устройств.

По диссертации можно сделать следующие **замечания**:

1) В Главе 4 представлены результаты подробного исследования распределения эмитированных электронов по энергиям для алмазных автокатодов. Однако в Главе 2, посвященной катодам на основе углеродных нанотрубок и графена, аналогичных измерений энергетических спектров не приводится, хотя такие исследования могли бы дать важную информацию о механизмах транспорта и эмиссии электронов в этих материалах.

2) В разделе 3.3.4, посвященном исследованию работы нанографитных автокатодов при высоком токе, указывается, что вольтамперные характеристики таких катодов в координатах Фаулера-Нордгейма значительно отклонялись от линейной зависимости при плотностях тока выше $50 - 100 \text{ mA/cm}^2$, однако возможные причины такого отклонения не обсуждаются.

3) При обсуждении влияния защитных покрытий на эмиссию из острых структур в нанографитных катодах (раздел 3.4.2) указывается на снижение коэффициента усиления поля, обнаруживаемое экспериментально, а также на результаты моделирования этого эффекта. При этом не указывается, какими электропроводящими свойствами обладает защитное покрытие (диэлектрик или проводник), хотя это может иметь существенное значение в этом рассмотрении.

4) На стр. 185 диссертации в качестве одного из возможных механизмов влияния непрерывного лазерного излучения на автоэлектронную эмиссию из

алмазных микроигл указывается нагрев держателя или самой микроиглы. При этом не приводится соответствующих оценок изменения температуры при использованных уровнях мощности лазерного излучения, хотя, как отмечено в разделе 4.1.2, изменение температуры может приводить к вариации тока на порядки величины.

Высказанные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую высокую оценку данной интересной и содержательной диссертации.

Общее заключение. Диссертация Клеца В.И. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решен ряд важных научных проблем, связанных с особенностями эмиссии электронов из углеродных наноструктур, а также изложены новые технические решения по практическому использованию углеродных автокатодов. Результаты диссертационного исследования в полной мере отражены в 40 статьях, опубликованных в журналах, входящих в основные базы данных RSCI, Web of Science и Scopus. Из них 18 статей опубликовано в высокорейтинговых журналах из первого квартиля. Часть результатов диссертации также представлена в 2 патентах РФ на изобретения. Результаты и выводы диссертационного исследования были апробированы на многочисленных конференциях и научных семинарах. Опубликованные работы и автореферат достаточно полно отражают содержание диссертации.

Диссертация на соискание учёной степени доктора наук, а также количество и уровень публикаций в рецензируемых изданиях, в которых преимущественно излагаются основные научные результаты диссертации, в полной мере удовлетворяют требованиям Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Содержание диссертации соответствует специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова,

а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Клещ Виктор Иванович заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник федерального
государственного бюджетного научного
учреждения "Технологический институт
сверхтвердых и новых углеродных
материалов",

Попов Михаил Юрьевич

11.03.2024 г.

Контактные данные:

тел.: [REDACTED], e-mail: mikhail.popov@tisnum.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.17 –Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Адрес места работы:

108840, Москва, г. Троицк, ул. Центральная 7А.

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
"Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов"
(ФГБНУ ТИСНУМ)

Тел.: +7 (499) 400-62-25; e-mail: info@tisnum.ru; <http://www.tisnum.ru/>

Подпись главного научного сотрудника ФГБНУ ТИСНУМ

Попова М.Ю. удостоверяю:

Заместитель директора по научной работе

[REDACTED]
А.С.
г.