

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук Евсеева Александра Павловича
на тему: «Влияние облучения заряженными частицами на
характеристики функциональных углеродных наноматериалов»
по специальности 1.3.5. Физическая электроника**

Диссертационная работа Евсеева Александра Павловича посвящена изучению воздействия пучков ионов и электронов на изменение структуры и свойств углеродных наноматериалов, прежде всего многостенных углеродных нанотрубок.

Углеродные наноматериалы все большее используются в различных отраслях промышленности, прежде всего как материал для создания современной элементной базы микроэлектроники (чувствительный материал различных сенсорных устройств, электродный материал суперконденсаторов и других накопителей энергии, и т.д.). Модификация свойств таких углеродных наноматериалов экологически чистыми ионно-пучковыми методами представляет большой научный и практический интерес. Поэтому тема исследования безусловно является актуальной.

Диссертация представлена на 126 страницах и состоит из введения, четырех глав, и заключения, списка литературы из 184 наименований, а также содержит 57 рисунков и 5 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, представлена степень разработанности, приведены цели и задачи диссертационного исследования, объекты и предмет исследования, научная новизна работы, показана теоретическая и практическая значимость работы, обоснованы методология и методы исследования, представлены выносимые на защиту положения, приведена информация об апробации работы и личном вкладе автора. В первой главе содержится обзор литературы по теме диссертационной работы. Приводится описание многообразия структур углеродных наноматериалов, свойств этих

материалов и композитов на их основе, областей применения углеродных наноматериалов. Обсуждаются методы их модифицирования, прежде всего с использованием ионных пучков. На основе понятий и теорий, описывающих взаимодействие ионов с веществом (с акцентом на образовании дефектов) достаточно подробно проанализировано влияние воздействия различных ионных пучков на структуру и свойства углеродных наноматериалов. Отмечено, что важно проводить облучение химически неактивными ионами, что позволит связать наблюдаемые изменения напрямую с дефектообразованием и трансформацией углеродной структуры. Акцентируется внимание на необходимости использования в работе широкого диапазона параметров облучения для более корректного изучения их влияния на характеристики углеродных наноматериалов. На основе выводов по литературному обзору сформулированы задачи проводимого исследования. Во второй главе представлено описание методики синтеза многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), изготовления композитов из них, облучения и исследования образцов. Для исследования исходных и облученных углеродных наноструктур использованы различные современные аналитические методы (рамановская спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, резерфордское обратное рассеяние, сканирующая электронная микроскопия и др.). В третьей главе представлены результаты исследования радиационно-индуцированной трансформации структуры нанотрубок, полученные в ходе экспериментальных работ и моделирования процессов облучения. С помощью рамановской спектроскопии исследовано влияние ионного облучения на отношение I_D/I_G . Установлен немонотонный характер этой зависимости для лабораторных МУНТ. Также обнаружено влияние флюенса облучения на диаметр углеродных трубок после облучения. Представлены данные РФЭС по влиянию облучения на соотношение связей с sp^2 и sp^3 -гибридизаций в МУНТ до и после облучения и на увеличение содержания кислорода. В четвертой главе представлены результаты исследования

изменения характеристик углеродных наноматериалов при облучении и проиллюстрированы возможности их практического применения для фильтрации тяжелых металлов из водных растворов, улучшения антибактериальных свойств углеродных наноматериалов, снижения коэффициента вторичной электронной эмиссии композитов на основе вертикально ориентированных МУНТ. В заключении представлены основные результаты и выводы диссертационного исследования.

Полученные автором результаты и положения, выносимые на защиту, обладают научной новизной и оригинальностью. Из новых результатов, полученных в диссертационной работе, особый интерес представляют следующие:

1. Установлен двухстадийный характер модифицирование структуры исходно дефектных МУНТ при облучении ионами He^+ с энергией 80 кэВ.

2. Исследована зависимость скорости накопления дефектов от диаметра нанотрубок при их облучении ионами He^+ со значением флюенса вплоть до 3×10^{16} ион/см².

3. Установлено, что облучение МУНТ ионами различных газов позволяет изменять как угол смачивания, так и сорбционную способность при удалении тяжелых металлов из водных растворов.

Достоверность представленных положений, научных выводов и рекомендаций подтверждается систематическим характером исследований, использованием современного ускорительного и аналитического оборудования, а также сравнением полученных результатов с данными других авторов.

Результаты и выводы диссертации были апробированы автором на российских и международных конференциях и опубликованы в авторитетных научных журналах, включая *Diamond and Related Materials*, *Surfaces and Interfaces*, *Nuclear Instruments and Methods (B)*, *Физика и техника полупроводников*, *Письма в ЖТФ* и др. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертационной работы.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В разделе 3.1 утверждается, что облучение ионами He^+ с энергией 80 кэВ проводилось с флюенсами от $2,5 \times 10^{15}$ ион/см² до 2×10^{16} ион/см² при комнатной температуре. Очевидно, что комнатная температура — это температура в начале облучения. Однако никаких оценок температуры поверхностного слоя МУНТ во время такого облучения с вышеуказанными параметрами не приводится.

2. Исследуя изменение диаметра МУНТ при облучении ионами, автор использует понятие «средний диаметр» МУНТ. Однако учитывая, что при используемом методе синтеза растут нанотрубки различного диаметра было бы корректнее использовать в исследовании «наиболее вероятный диаметр» нанотрубок (который имеет наибольшее число нанотрубок). И по изменению наиболее вероятного диаметра уже оценивать влияние ионного облучения на диаметр нанотрубок.

3. Повышение эффективности фильтрации тяжелых металлов облученными таблетками МУНТ связывается с гидрофильностью поверхности после облучения и возрастанием сорбционной способности из-за появления дефектов на стенках МУНТ, которые действуют как центры пиннинга для адсорбции металлов. Кроме того, за счет создания гидрофильности после облучения возрастает поток жидкости через таблетку. К сожалению, в работе не указана толщина используемых для фильтрации таблеток (для облучения толщина таблеток составляет 0,35 мм). Модифицированный пучком Ag^+ слой таблетки не превышает 100-200 нм, что значительно меньше толщины таблетки. Из работы неясно, каким образом такой тонкий слой дает столь сильное увеличение эффективности фильтрации (с 52 до 85%) и увеличение потока жидкости через таблетку, когда значительно большей толщины нижележащий необлученный слой таблетки не содержит большого количества дефектов на стенках МУНТ и не имеет высокой гидрофильности.

4. Исследуя зарядку электронным пучком полимерных композитов с включением углеродных нанотрубок (раздел 4.4), автор пишет о приготовлении образцов на основе эпоксидной смолы и технического углерода (две концентрации), однако никаких данных об исследовании этих образцов в работе не приводится.

На рис. 54 приведены спектры комбинационного рассеяния МУНТ, полимера и полимерного композита с МУНТ – ориентированными и неориентированными (2.7%). Странно, что при одинаковой концентрации нанотрубок на композите с неориентированными нанотрубками имеется сигнал от эпоксидной смолы, но отсутствует сигнал от нанотрубок (D и G пики), а на композите с вертикально ориентированными нанотрубками присутствует сигнал от нанотрубок, но отсутствует сигнал от эпоксидной смолы (хотя площадь эпоксидной смолы, судя по рис. 53, составляет около 50% всей площади поверхности). В работе отсутствуют какие-либо пояснения по поводу такого характера представленных спектров.

5. В таблице 2 представлены данные по доле связей с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией в МУНТ до и после облучения. Для исходных трубок «Г» сумма долей связей с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией составляет 99,6 ат. %, а для остальных 100 ат. %.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.3.5. Физическая электроника (по физико-математическим наукам), а именно следующим ее направлениям: «изучение физических основ плазменных и пучковых технологий, в том числе модификации свойств поверхности, нанесение тонких пленок и пленочных структур»; «физические явления в твердотельных микро- и нано-структурах, молекулярных структурах и кластерах; проводящих, полупроводниковых и

тонких диэлектрических пленках и покрытиях», а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Евсеев Александр Павлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.5. Физическая электроника.

Официальный оппонент:

кандидат физико-математических наук, доцент,
старший научный сотрудник лаборатории функциональной электроники
Института радиофизики и физической электроники Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Омский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук»

Ковивчак Владимир Степанович

подпись

Дата подписания

Контактные данные:

тел.: +7913-969-86-42, e-mail: kvs_docent@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

644024, г. Омск, пр-кт. Маркса, д. 15, Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Омский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук, Институт радиофизики и физической
электроники, лаборатория функциональной электроники.
Тел.: +7(3812)37-17-36; e-mail: adm@oscsbras.ru