

«УТВЕРЖДАЮ»

ВрИО директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

Д.н. А.П. Немудрый



« » сентября 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Меренкова Ивана Сергеевича «Плазмохимическое осаждение из газовой фазы и свойства наностенок гексагонального нитрида бора», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Меренкова Ивана Сергеевича посвящена синтезу нанослоев гексагонального нитрида бора (наностенок h -BN) на основе метода плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием борорганических соединений, установлению их строения и изучению взаимосвязи некоторых свойств наностенок h -BN с их строением и параметрами синтеза. Наностенки гексагонального нитрида бора по ряду характеристик превосходят другие типы двумерных слоистых соединений, таких как графен, дисульфиды переходных металлов, что обуславливает большой **практический интерес** к применению данного материала в различных областях, прежде всего, в микроэлектронике, катализе, сенсорике, фотовольтаике, энергетике и оптике. Полноценное практическое использование этого материала и расширение сфер его приложения невозможно без строгого научного подхода к изучению его свойств, которые прямым образом связаны со структурой, зависящей, в свою очередь, от условий синтеза. Следует особо подчеркнуть, что направление, связанное с получением и исследованием наностенок из нитрида бора, достаточно молодое: первые работы, известные из мировой литературы, в которых сообщалось о получении этих материалов, датируются 2010 годом и почти одновременно работы, нацеленные на получение h -BN были начаты в лаборатории функциональных пленок и покрытий ИИХ СО РАН.

Диссертационная работа Меренкова И.С. нацелена на решение **фундаментальной научной задачи** - разработка эффективных методик синтеза нанослоев h -BN с различной

ИИХ СО РАН
ВХ. № 15325-1173
01.09.18

ориентацией (наностенок h -BN) на основе метода плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием борорганических соединений, а также установление их строения и изучение люминесцентных, термических и антибактериальных свойств. На сегодняшний день отсутствуют сведения о возможности получения ориентированных нанослоев h -BN при температурах ниже 800°C , а данные о взаимосвязи условий осаждения (температура, мощность плазмы, материал подложки, тип исходного соединения и т.д.) с морфологией, структурой и свойствами наностенок весьма ограничены, поэтому **цель диссертационной работы** И.С. Меренкова состояла в получении и определении влияния параметров осаждения на состав, структуру, морфологию и свойства наностенок на основе h -BN. Для достижения цели были поставлены научные задачи, наиболее важные из которых включали термодинамическое моделирование процессов осаждения из газовой фазы нитрида бора из смеси боразина и аммиака; разработку низкотемпературных методик синтеза наностенок h -BN методом плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием смесей борорганических соединений и аммиака; изучение зависимостей изменения структуры, морфологии и свойств наностенок h -BN от экспериментальных условий и отжига в кислородсодержащей атмосфере. Таким образом, значимость поставленных в работе научных задач для решения фундаментальных проблем физической химии и практических проблем современного материаловедения очевидна, поэтому **актуальность** диссертационной работы Меренкова И.С. не вызывает сомнения.

Оценка научной новизны. В качестве новых научных результатов, достигнутых диссертантом, можно выделить следующее:

С помощью термодинамического моделирования определены области температур и давлений осаждения h -BN в системах B-N-H-O, B-N-H-O-Si, B-N-H-O-Ga-As, B-N-H-O-Fe, B-N-H-O-Co и B-N-H-O-Ni. Впервые разработаны методики низкотемпературного плазмохимического синтеза наностенок h -BN из смесей борорганического реагента и аммиака без использования катализатора и модификации поверхности подложки. Продemonстрировано получение различных структурных и морфологических типов наностенок в одном процессе при различных температурах осаждения. Установлено, что термическая стабильность наностенок h -BN зависит от их структуры и морфологии, и они сохраняют исходную морфологию после отжига при температуре до 1100°C в инертной атмосфере. Обнаружено явление увеличения интенсивности катодолюминесценции в УФ-области после термической обработки. Проведены исследования и продемонстрирована значительная антибактериальная активность наностенок h -BN против грамотрицательных бактерий.

Практическую значимость представляют разработанные автором методики низкотемпературного синтеза наностенок h-BN с различной морфологией и структурой, продемонстрированные высокая термическая стабильность, люминесцентные и антибактериальные свойства. В совокупности с уникальной архитектурой наностенок это открывает целый ряд потенциальных областей исследования и приложения материалов на основе борнитридных наностенок.

Достоверность полученных результатов обусловлена не только использованием комплекса самых современных высокочувствительных независимых методов, но и внутренней согласованностью, воспроизводимостью результатов проведенных экспериментов. Результаты работы прошли хорошую апробацию и были представлены на многочисленных российских и международных конференциях различного уровня. По теме диссертации опубликовано 26 работ, в том числе 6 статей в отечественных и зарубежных журналах, индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Меренкова И.С. хорошо структурирована и состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Полный объем диссертации составляет 144 страницы, содержит 59 рисунков, 18 таблиц и список литературы, включающий 254 наименования. Структура диссертации соответствует требованиям, установленным ВАК России.

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, новизна полученных результатов и практическая значимость, приведены общие сведения по диссертационной работе.

Глава 1 посвящена Литературному обзору и состоит из двух разделов, обобщающих данные по методам синтеза углеродных и борнитридных наностенок, влиянию условий осаждения на их структуру, морфологию и свойства, потенциальным областям применения наностенок и структур на их основе. Кроме того, большое внимание уделено структурированию и обсуждению имеющейся информации о механизме роста вертикально ориентированных слоев графена. На основе обзора литературы обоснована актуальность работы, ее цель и задачи. Весь литературный обзор изложен логично, последовательно и иллюстрирует важность изучаемого объекта с фундаментальной и прикладной точек зрения.

Во **второй главе** диссертации – экспериментальной части – описываются методики механохимического синтеза одного из исходных соединений (боразина) и плазмохимического синтеза (схема установки и процедуры подготовки подложек)

исследуемых структур, методики определения функциональных (антибактериальных, люминесцентных и термических) свойств и термодинамического расчета, а также методов и характеристики приборов, которые были использованы для характеристики получаемых материалов.

Третья глава является ядром диссертации, в ней излагаются и обсуждаются результаты термодинамического моделирования процессов осаждения из газовой фазы в системах B-N-H-O-Si, B-N-H-O-Fe, B-N-H-O-Co, B-N-H-O-Ni и B-N-H-O-Ga-As, в частности демонстрируется теоретическая возможность реализации низкотемпературного роста пленок h-BN и важная роль материала подложки. В следующих разделах приведены результаты изучения влияния условий осаждения и дизайна молекулы исходного соединения на морфологию, состав и структуру образующихся наностенок h-BN из различных прекурсоров - из триэтиламинборана и боразина. Демонстрируется экспериментальная реализация низкотемпературного роста борнитридных наностенок, приводятся результаты исследования их морфологии и структуры. Завершают данную главу результаты исследований термической стабильности наностенок h-BN и их функциональных свойств, в частности, катодолюминесценции.

Представленный автором материал диссертационного исследования достаточен по объему, ясно и четко изложен, хорошо и полно проиллюстрирован. Комплексный и четко ориентированный подход в достижении поставленной цели, использование широкого спектра самых современных методов исследований, разумная интерпретация полученных результатов, строгий научный язык изложения составляют несомненное достоинство данной работы. Результаты, полученные диссертантом и представленные в диссертации, имеют существенное значение для понимания процессов роста двумерных нанообъектов с контролируемыми параметрами и демонстрируют **научную новизну и оригинальность**.

В целом, результаты, полученные автором, являются новыми научными знаниями, относящимся к таким областям специальности 02.00.04 физическая химия, как экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов, изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

Рекомендации по использованию результатов работы.

Представленные результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в отраслевых, высших учебных учреждениях, научно-исследовательских центрах и на

предприятиях, деятельность которых связана с вопросами получения и исследования наноматериалов: МГУ им. М.В. Ломоносова, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Институт химии твердого тела УрО РАН, Физико-технический институт им. Иоффе РАН, Сколковский институт науки и технологий, Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Московский физико-технический институт, Национальный исследовательский Томский государственный университет и др.

При чтении рецензируемой работы возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. В Литературном обзоре очень мало внимания уделено вопросу получения и исследования борнитридных наностенок. Хотя работы в этом направлении действительно малочисленны, тем более важным представляется необходимость их глубокого и содержательного анализа, что, к сожалению, не было сделано. На наш взгляд, в Литературном обзоре было бы также уместным отметить, что уже было сделано в области термодинамического моделирования систем, которые рассмотрены в данной работе.

2. В Экспериментальной части отсутствует термодинамическое моделирование системы В – N – H – C, хотя триэтиламинборан, составленный из этих элементов, является одним из основных прекурсоров получения наностенок BN в данной работе.

3. На с. 64 диссертации Автор отмечает, что «плотность расположения БННСт характеризует количество пластинчатых частиц, находящихся на единице площади подложки. Данная величина для наностенок h-BN..... имеет меньшее значение в сравнении с образцами, синтезированными в интервале температур 400–600°C». К сожалению, никаких численных значений, подтверждающих это заключение, не приводится.

4. Автор называет пленку, осажденную из триэтиламинборана, нитридом бора, хотя все приведенные им данные физико-химических методов анализа, свидетельствуют о том, что в состав пленки входит значительное (на уровне 15% ат.) количество углерода. Углерод образует прочные химические связи и с бором, и с азотом, поэтому корректнее говорить о формировании из триэтиламинборана пленки В – N – C. В этой связи выбор в качестве прекурсора соединения (триэтиламинборана), уже содержащего в своей структуре значительное количество углерода, вряд ли можно считать оптимальным.

5. В качестве обобщающего элемента диссертации хотелось бы увидеть схему, описывающую возможный механизм формирования наностенок из BN. К сожалению, такого обобщения не было сделано автором.

Сделанные замечания не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не уменьшают общего благоприятного впечатления, которое складывается при прочтении работы.

Полученные при выполнении основные результаты прошли широкую апробацию как в научной литературе (опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах, из них 4 – в российских изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и 2 – в международных журналах), так и в материалах российских и международных конференций (20 тезисов докладов). Автореферат диссертации полностью отражает содержание проведенного исследования.

На основании вышеизложенного можно заключить, что рецензируемая диссертационная работа «Плазмохимическое осаждение из газовой фазы и свойства наностенок гексагонального нитрида бора» по актуальности темы, научной новизне и практической значимости полученных результатов **соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям**, в том числе п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 и другим требованиям ВАК. Автор работы, Меренков Иван Сергеевич, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 физическая химия.

Доклад по материалам диссертации заслушан и обсужден на заседании постоянно действующего научного семинара ИХТТМ СО РАН 07 июня 2018 г., с участием сотрудников лаборатории химического материаловедения, протокол № 2018-0075 от 07.06.2018 г.

Отзыв составила
Доктор химических наук,
Ведущий научный сотрудник
лаборатории химического материаловедения

Бакланова Наталья Ивановна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук
630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18
ИХТТМ СО РАН
Тел. (383) 332-40-02; Факс: (383) 332-28-47 www.solid.nsc.ru
e-mail: baklanova@solid.nsc.ru
тел.: 233-24-10*1132

Подпись Н.И. Баклановой заверяю

Ученый Секретарь
Д.х.н.



Т.П. Шахтшнейдер