

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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 разработке методов синтеза и исследованию функциональных свойств наностенок гексагонального нитрида бора (h-BN). Автором выполнено термодинамическое моделирование процессов осаждения из газовой фазы, учитывающее влияние материала подложки, проведены эксперименты по синтезу слоев с использованием двух борорганических прекурсоров (боразина и триэтиламинборана) в смеси с аммиаком. В работе Меренкова И.С. изучено влияние параметров процесса осаждения на состав, структуру и морфологию h-BN, а также исследованы функциональные свойства и термическая стабильность наностенок нитрида бора, полученных из разных борорганических соединений и имеющих разную морфологию.

**Актуальность исследования** обусловлена тем, что гексагональный нитрид бора демонстрирует уникальные электрофизические и оптические свойства. Высокая термическая и химическая стабильность делают его крайне интересным объектом для исследования и обеспечивают высокий потенциал практического использования нанослоев h-BN в различных областях, таких как наноэлектроника, фотоника, катализ. После 2010г. актуальность приобрели исследования нанослоев h-BN с преимущественной ориентацией кристаллитов перпендикулярно подложке, т.к. они могут обладать новыми свойствами, связанными с геометрическими параметрами материала. Таким образом, разработка способов получения h-BN с заданной ориентацией и изучение их свойств является актуальной задачей в области материаловедения 2D-материалов.

**Научная новизна** работы заключается в том, что впервые разработаны оригинальные методики низкотемпературного плазмохимического синтеза наностенок гексагонального нитрида бора из смесей с аммиаком двух борорганических реагентов без традиционного использования катализатора и модификации поверхности подложки. Установлены закономерности изменения состава, структуры, морфологии и свойств наностенок h-BN в зависимости от параметров синтеза, используемого исходного соединения и типа подложки. Изучены структурные особенности наностенок с различной морфологией. 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. Изучены процессы, протекающие в наностенках во время термического отжига, и обнаружено явление увеличения интенсивности катодоллюминесценции в УФ области после термической обработки. Продемонстрирована значительная антибактериальная активность наностенок h-BN против грамотрицательных бактерий.

**Практическая значимость** работы заключается в том, что получены и представлены закономерности изменения состава, структуры и свойств наноструктур гексагонального нитрида бора в зависимости от параметров синтеза, позволяющие получать новые 2D-материалы, перспективные для применения в катализе, фотонике, биомедицине.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 260 наименований. Объем диссертации 138 страниц, включая 59 рисунков и 18 таблиц.

**Во введении** отмечается актуальность, сформулированы цель и задачи работы, отражены научная новизна, практическая значимость и изложены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведен литературный обзор, в котором дано детальное описание работ по вертикально ориентированным углеродным и борнитридным слоям. В первой части приведены подробные описания методов синтеза углеродных наностенок, представлены современные воззрения на механизмы роста, описаны примеры практического использования углеродных материалов с такой морфологией. Во второй части этой главы описаны методы получения и свойства стенок h-BN, а также направления их практического применения. На основании анализа делается вывод о перспективности исследования стенок h-BN и формулируется постановка задач работы.

**Во второй главе** описан способ получения исходного реагента – боразина, основанный на механохимическом способе активации твердых реагентов: тетрагидридобората лития  $\text{LiBH}_4$  и хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , с последующим отжигом. Большое внимание уделено термодинамическому моделированию процесса осаждения из газовой фазы. Полученные результаты позволяют оценить составы осаждаемых слоев при различных значениях внешних параметров, таких как температура, общее давление и соотношение реагентов. Описаны подготовка подложек для осаждения слоев, экспериментальная установка для синтеза пленок методом PECVD, методы исследования физико-химических свойств полученных стенок h-BN. Для исследования структуры и

морфологии использованы методы: СЭМ, ПЭМ, КРС, РФА. Состав определялся с помощью ЭДС, РФЭС, ИК - спектроскопии, ВИМС.

**В третьей главе** диссертации описаны результаты термодинамического моделирования осаждения слоев из газовой фазы, содержащей боразин и аммиак. Результатом моделирования стал факт получения h-BN в широком интервале экспериментальных условий, для уменьшения концентрации кислорода в пленках требуется повышение температуры и давления в реакторе. Полученные результаты позволяют оценить составы осаждаемых слоев при различных значениях внешних параметров, таких как температура, общее давление и соотношение реагентов. Проведенный анализ влияния материала подложки показал, что возможно появление переходных слоев на начальном этапе роста.

В экспериментальной части достаточно подробно описаны методики синтеза наностенок h-BN на поверхности различных подложек (Si(100), GaAs(100), Si(100)/Ni) с использованием смесей борорганических соединений: триэтиламинборана и боразина с аммиаком. Установлено, что температура синтеза являлась ключевым параметром, определяющим морфологию пленок. Осаждение при низких температурах (100–200°C) приводило к получению однородных пленок с гладкой поверхностью без выраженных особенностей. При 400–600°C пленки состояли из вертикально ориентированных наностенок. Очень важным результатом является то, что ранее наностенки h-BN не были получены с помощью методов CVD, а температура синтеза 400°C, достигнутая в рамках настоящего исследования, является минимальной известной температурой получения борнитридных наностенок.

Исследование термической стабильности наностенок h-BN показало, что они обладают большей устойчивостью к термическим воздействиям, чем их аналоги – углеродные наностенки, и сравнимы с другими наноструктурами нитрида бора, такими как нанотрубки и наночастицы.

При изучении катодоллюминесценции обнаружено, что морфология и структура наностенок h-BN влияет на интенсивность и расположение пиков катодоллюминесценции. Особенно интересным является обнаруженный в работе эффект увеличения интенсивности катодоллюминесценции наностенок с увеличением концентрации кислородсодержащих связей в результате термических воздействий, что делает наностенки h-BN перспективными для создания излучателей, работающих при высоких температурах.

Проведенные исследования по оценке антибактериальной активности наностенок h-BN против грамотрицательных бактерий показало, что она зависит от морфологии исследованных структур. Антибактериальный эффект, вероятно, обусловлен геометрическими особенностями наностенок, которые при прямом контакте с оболочкой клетки способны нанести ей повреждения, приводящие к гибели.

**В заключении** приведены основные результаты и выводы, а также обсуждаются перспективные направления дальнейших исследований.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается применением комплекса современных физико-химических методов исследования, многократным повторением экспериментов, тщательным анализом используемых методик и совпадением основных полученных результатов с данными других исследователей.

#### **Замечания к диссертации**

1. Неоправданно большой объем в литературном обзоре отведен подробному описанию работ по углеродным наностенкам, составляющий 23 страницы и 145 ссылок, а по борнитридным стенкам только на 3 страницах изложены результаты из 8 литературных источников. Следовало бы более подробно проанализировать работы по стенкам h-BN.
2. В литературном обзоре и в списке сокращений автор неудачно использовал аббревиатуру HFCVD для химического осаждения из газовой фазы с использованием нити накаливания. Общепринятое в литературе для таких процессов сокращение HWCVD - Hot-Wire Chemical Vapor Deposition.
3. На стр. 19 содержится ошибочное утверждение, что процессы CVD с использованием радиочастотной плазмы требуют давлений ниже 0,1 Торр.
4. На стр. 73 написано: «Соотношение химически неэквивалентных атомов В, N, С и О было оценено из разложения РФЭ-спектров внутренних уровней, исходя из предположения, что значения площадей компонентов пропорциональны значениям концентраций соответствующих атомов». Такое утверждение не вполне корректно. Для определения относительного количества атомов различного сорта на поверхности кроме данных о площади линии необходимо учитывать фактор элементной чувствительности. Этот параметр несёт в себе информацию о фотоэлектронном сечении данной атомной орбитали, глубине выхода фотоэлектронов, эффективности фотоионизации и аппаратной функции. Возможно, автор это учитывал, но не описал процедуру обработки спектров.

Кроме того, метод РФЭС обычно используют для количественного анализа приповерхностных областей пленок без рельефа поверхности, в случае наностенок имеется развитый рельеф. Этим, возможно, объясняется расхождение данных таблиц 10 и 12, которые не согласуются между собой для одних и тех же пленок. Целесообразно было бы в дальнейшем провести исследования с послойным травлением наноструктур, что позволило бы установить химический элементный состав слоев, а не только его поверхности.

5. На рис. 34 неудачно представлены обзорные спектры РФЭ до и после отжига образцов, поскольку идет наложение пиков. Следовало разнести спектры по оси ординат для лучшего восприятия.

6. В литературной ссылке 171 нет названия журнала.

Приведенные замечания не снижают высокий уровень исследований, выполненных в рассматриваемой диссертации и, в большей степени, носят рекомендательный характер для продолжения исследовательской работы по этой актуальной и перспективной тематике.


Автором диссертации выполнен большой объем экспериментальной работы. Диссертация является законченной научно-исследовательской работой, по результатам которой опубликованы 6 статей, все входят в перечень ВАК РФ и индексируемых в системе Web of Science, и 20 тезисов докладов в материалах российских и зарубежных конференций. Автореферат и опубликованные работы правильно и полно отражают содержание диссертации.

Диссертация соответствует п.2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе, на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращение и фазовых переходов» и п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертация полностью соответствует всем требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года, а ее автор Меренков Иван Сергеевич


заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности  
02.00.04 – физическая химия.

К.х.н., заведующая лабораторией физической химии  
поверхности полупроводников и систем  
полупроводник-диэлектрик Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки  
Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова  
Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 13  
Тел. (383)-3308591, e-mail: [oisem@isp.nsc.ru](mailto:oisem@isp.nsc.ru)

 Семенова Ольга Ивановна

Подпись Семеновой О.И. заверяю  
Ученый секретарь Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки  
Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова  
Сибирского отделения Российской академии наук  
К.ф.-м.н.



 Аржанникова С.А.