

ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертацию И.С. МЕРЕНКОВА
«ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ
И СВОЙСТВА НАНОСТЕНОК ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.04 – физическая химия.**

Диссертационная работа И.С.Меренкова посвящена актуальной задаче в области материаловедения 2D-материалов - получению наностенок на основе гексагонального нитрида бора (h-BN) и определению влияния параметров синтеза на состав, структуру, морфологию и физико-химические свойства этих материалов. При выполнении диссертационной работы автор успешно решил ряд задач:

1) выполнено термодинамическое моделирование процессов осаждения из газовой фазы пленок нитрида бора из смеси боразина и аммиака;

2) разработана низкотемпературная методика синтеза наностенок гексагонального нитрида бора (БННСт) на поверхности различных подложек методом плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием смесей борорганического соединения (боразина или триэтиламинборана) и аммиака;

3) изучена зависимость структуры и морфологии БННСт от условий проведения эксперимента: температуры осаждения, длительности процесса, состава исходного соединения и материала подложки;

4) исследовано влияние отжига в газовых атмосферах с различным содержанием кислорода на изменения состава, структуры, морфологии и свойства БННСт;

5) найдены и изучены функциональные свойства полученных наностенок, определены зависимости этих свойств от структуры и морфологии материалов.

Решив эти задачи, И.С. Меренков впервые предложил новые подходы для низкотемпературного синтеза и применения полученных материалов. Результаты носят фундаментальный характер, поскольку, целенаправленно варьируя условия синтеза, автору удалось управлять функциональными свойствами материалов, их структурой и морфологией. Разработанная методика плазмохимического осаждения с использованием триэтиламинборана является первым примером получения БННСт при температуре ниже 500°C без использования катализатора и модификации поверхности подложки. Также впервые были продемонстрированы антибактериальные свойства полученных БННСт и возможность их допирования кислородом в процессе термического отжига. Уникальные свойства наностенок нитрида бора, такие, как гидрофобность, интенсивная люминесценция в УФ области спектра, активность против грамотрицательных бактерий, возможность использования в качестве темплатов для создания гибридных структур с различными материалами представляют интерес для науки и имеют большой потенциал применения, что свидетельствует об актуальности, научной и практической ценности выполненной диссертантом работы.

Диссертация изложена на 138 страницах, содержит 59 рисунков и 18 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (260 наименований).

В первой главе приведен интересный и обширный обзор литературы, касающийся исследований наностенок углерода (УНСт) и гексагонального нитрида бора. К настоящему времени опубликовано много сведений об углеродных наностенках. Несмотря на то, что нитрид бора является изоэлектронным и изоструктурным аналогом углерода, сообщение о гексагональном нитриде бора в виде наностенок появилось только спустя почти 10 лет после аналогичного сообщения о материале из углерода – в 2010 году.

Автор диссертации внимательно ознакомился с литературой об углеродных наностенках, уделив особое внимание таким вопросам, как методы синтеза, механизмы роста, свойства и потенциальные области применения. Эти данные оказались весьма

ИНХ СО РАН

ВХ. № 15325-1218

ОТ 01.10.2018

полезными для выполнения диссертационной работы, посвященной борнитридным наностенкам, тем более, что опубликованные данные об этих материалах к началу работы И.С.Меренкова были крайне ограничены. Связано это, в первую очередь, со сложностью работы с борсодержащими реагентами, например, галогенидами бора, которые являются химически активными и требуют применения специальной коррозионностойкой аппаратуры и усиленных мер безопасности. Анализируя работы по наностенкам h-BN, автор нашел сведения об идентичности механизма образования наностенок в случаях нитрида бора и углерода, о роли состава исходной газовой фазы и температуры подложки, как важных параметрах процесса синтеза, контролирующих рост наностенок и их морфологию. В отличие от множества известных способов получения УНСт, о методах синтеза наностенок h-BN упоминается всего в четырех публикациях, причем, только в одном случае используется плазма, в других – проводили осаждение борнитридных наностенок методами традиционного термического и физического осаждений из газовой фазы.

Основываясь на выводах по литературному обзору, автор выбрал наиболее перспективные направления для диссертационной работы и методологию исследования, которая включала в себя следующие этапы: 1) механохимический синтез боразина из тетрагидробората лития и хлорида аммония; 2) термодинамическое моделирование процесса осаждения из газовой фазы пленок из эквимольной смеси боразина и аммиака на различные подложки; 3) получение БННСт методом плазмохимического осаждения из газовой фазы из смесей боразина или триэтиламинборана и аммиака; 4) исследование состава, структуры и свойств полученных образцов.

Синтезированные материалы были охарактеризованы правильно подобранным комплексом современных физико-химических методов: методами микроскопии (сканирующей, просвечивающей, электронной и атомно-силовой); спектральными методами (инфракрасной спектроскопии, комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной, спектроскопией характеристических потерь энергии электронами). Кроме того, были использованы методы эллипсометрии, рентгенофазового анализа, электронной дифракции, визуального термического анализа, энергодисперсионной спектроскопии и вторичной ионной масс-спектрометрии

Вторая глава посвящена экспериментальной части диссертации. Описывается механохимический синтез боразина и плазмохимического синтеза исследуемых пленочных структур, методика проведения термодинамического моделирования процессов осаждения, приведено описание установки для плазмохимического осаждения из газовой фазы и самого синтеза пленок нитрида бора.

В главе 3 приведено обсуждение результатов. Описаны данные термодинамического моделирования процессов осаждения из газовой фазы пленок нитрида бора. Рассчитаны CVD-диаграммы, составы газовой фазы и осадков в различных системах, содержащих B-N-O с кремнием, арсенидом галлия. Поскольку металлы подгруппы железа активно используются в качестве катализаторов для получения наноструктур нитрида бора, автор провел моделирование процессов осаждения на подложки, содержащие Fe, Co, Ni). Проведен учёт влияния остаточной атмосферы в реакторе и материала подложки. Эти сведения оказались полезными как для объяснения процессов роста, так и для создания новых методик. Термодинамические расчеты позволили определить полный набор равновесных примесных фаз, которые могут образоваться на каждом этапе роста пленки. Показано, что остаточная атмосфера может влиять на состав пленки. Расчетным путем и экспериментально выявлено образование конденсированных фаз при взаимодействии материала подложки с газовой фазой, что приводит к возникновению переходного слоя между подложкой и наностенками нитрида бора.

Окончательным результатом явилась разработка и реализация низкотемпературной методики синтеза наностенок h-BN на поверхности различных подложек с использованием метода плазмохимического осаждения из газовой фазы и смесей борорганических соединений: триэтиламинборана или боразина с аммиаком. Реализация роста наностенок h-

BN при низкой температуре (ниже 500°C) стала возможной, благодаря использованию в плазмохимическом процессе борорганического исходного вещества, обладающего меньшей термодинамической стабильностью, нежели галогениды бора, которые были использованы ранее для роста БННСт.

Показано, что структура и морфология наностенок h-BN зависит от типа исходного соединения. Так, наностенки состоят из стопок слоев h-BN при синтезе из триэтиламинборана, а при синтезе из боразина получаются хаотично ориентированные слоистые кристаллиты.

Варьируя температуру синтеза, диссертант убедительно показал, что именно температура определяет морфологические особенности БННСт. Так, впервые синтезированные лабиринтоподобные вертикальные пластины были получены из смеси триэтиламинборана и аммиака в интервале температур 400–600°C, при подъеме температуры на 100° они превращаются в хаотично ориентированные наностенки с волнистой морфологией. При осаждении из смеси боразина и аммиака лабиринтоподобную морфологию наностенок можно получить в более широком интервале температур (400–700°C).

Размеры наностенок h-BN являются их важными параметрами и могут зависеть не только от температуры синтеза, но и от длительности синтеза. Для изучения кинетических зависимостей изменения параметров БННСт были проведены две серии опытов при температурах 400 и 700°C, в которых время проведения эксперимента варьировалось в диапазоне 5-120 минут. Исследования образцов, синтезированных в течение 60 и 120 мин, методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии показали, что рост БННСт во времени происходит в высоту и длину, в то время как толщина их остаётся постоянной. Аналогичная специфика роста наблюдалась и при синтезе УНСт.

Для улучшения понимания процессов роста вертикально ориентированных наноструктур автор исследовал роль подложки, на которую осаждались наностенки нитрида бора. В результате был сделан вывод о том, что в рамках рассмотренных условий подложка не играет определяющей роли в росте БННСт.

В этой же главе диссертации показано, что наностенки гексагонального нитрида бора с различной морфологией имеют разные свойства. Так, вертикально ориентированные наностенки с лабиринтоподобной морфологией обладают высокой термической стабильностью и сохраняют исходную морфологию при отжиге вплоть до 1100°C. Наностенки h-BN, полученные в рамках диссертационного исследования, обладают заметно большей термической стабильностью, чем УНСт, и сравнимы с другими наноструктурами нитрида бора.

Морфология и структура наностенок h-BN существенно влияет на интенсивность и расположение пиков катодоллюминесценции. Показано, что увеличение концентрации кислородсодержащих связей после отжига наностенок с лабиринтоподобной морфологией приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции, что делает их перспективными для создания излучателей, работающих при высокой температуре. Так же антибактериальная активность наностенок h-BN против грамотрицательных бактерий зависит от их морфологии: у наностенок с лабиринтоподобной морфологией она выше.

Небольшие замечания по работе:

1. Автор неправильно употребляет понятие «структурный тип» в утверждении, что «кроме различия в морфологии наностенок, можно также выделить два структурных типа: вертикально и хаотично ориентированные» Это утверждение иллюстрируется рисунком 4 автореферата, где представлены модели этих типов. В кристаллографии понятие структурный тип — один из критериев сходства или различия строения кристаллов; именуют его обычно по названию одного из веществ, кристаллизующихся в нём. Рассмотрение рисунка показывает, что структурный тип обеих моделей один — это h-BN, просто наблюдаются деформационные ответвления наностенок с волнистой морфологией,

связанные, как правильно считает автор, с процессом травления и образованием дополнительных дефектных центров на поверхности наностенок.

2. Фраза: «Методом РФЭС обнаружено, что в ходе отжига происходит окисление h-BN, при котором атомы кислорода встраиваются в структуру с образованием связи В-О и замещают атомы азота», несомненно, смотрелась бы более убедительно, если бы спектры РФЭС по кислороду были отнормированы по интегральным интенсивностям на углерод или бор.

Приведенные замечания не уменьшают достоинства диссертации.

И.С. Меренковым на высоком профессиональном уровне выполнена объемная исследовательская работа, результаты которой имеют большую научную и практическую ценность. Достоверность полученных результатов определяется их воспроизводимостью, согласованностью данных, полученных экспериментально, с теоретическими оценками, а также сведениями, имеющимися в литературе. Материал, представленный в диссертации, прошел широкое обсуждение на международных симпозиумах и всероссийских конференциях. Количество статей и перечень научных журналов, в которых опубликованы основные результаты диссертации, соответствуют требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Сформулированные автором положения, выносимые на защиту, являются обоснованными, так как базируются на корректном применении современных методов и на согласованности с известными литературными данными.

Данные, представленные в диссертации, свидетельствуют о том, что диссертационная работа «ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И СВОЙСТВА НАНОСТЕНОК ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА» соответствует требованиям, предъявляемым ВАК Российской Федерации к кандидатским диссертациям, изложенным в пункте 9 «Положения о присуждении ученых степеней». Автор выше названной диссертации, Иван Сергеевич МЕРЕНКОВ, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

20 сентября 2018 года

Ведущий научный сотрудник лаборатории структурных методов исследования ФГБУН
Института катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения РАН

Доктор химических наук по специальности «Кинетика и катализ»

Профессор по специальности «Физическая химия»

Элла Михайловна Мороз

630090, г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 5.

Тел.: +7 (383) 32-69-532

E-mail: emoroz@catalysis.ru,

