

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научно-исследовательской работе

ФГБОУ ВО «СГУ имени

Н.Г. Чернышевского»

доктор физико-математических наук,

профессор

Короновский Алексей Александрович

21 » 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

Борозниной Натальи Павловны

«Разработка способа управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов для создания сенсорных наноустройств»,

представленную на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

по специальности 01.04.10 – физика полупроводников

Актуальность темы диссертации

Исследование полупроводниковых низкоразмерных структур является одним из перспективных и активно развивающихся направлений физики твердого тела. Влияние квантово-размерных эффектов в таких структурах приводит к существенной перестройке энергетического спектра и появлению новых физических свойств. С развитием нанотехнологий появилась реальная возможность создания и применения в электронных устройствах низкоразмерных структур – нанотрубок, фуллеренов, графенов и т.п. Поэтому тема представленной диссертационной работы, посвященной разработке способов управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов для создания сенсорных наноустройств, предполагающая установление основных закономерностей влияния способов модифицирования и функционализации нанотрубок на электронную структуру и энергетические характеристики наносистем, является актуальной.

Структура диссертации и ее основное содержание

Диссертация состоит из введения, шести глав, основных результатов и выводов, а также списка литературы из 324 источников.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель, задачи, научная новизна и практическая значимость исследования, положения, выносимые на защиту, представлена информация о публикациях и апробации.

В первой главе содержится обзор современного состояния исследований строения и некоторых свойств нанотубулярных материалов, рассмотрены способы химической функционализации углеродных нанотрубок (УНТ). Особое внимание уделено рассмотрению и анализу публикаций, посвященных изучению сорбционных свойств УНТ. Проводится анализ работ по созданию и изучению сенсоров на основе углеродных нанотрубок. В завершении главы делается вывод о необходимости разработки новых способов повышения

сорбционной активности углеродных нанотрубок, обеспечивающей эффективность работы современных сенсорных устройств.

Во второй главе представлено описание использованных при выполнении диссертационной работы методов теоретического изучения строения и свойств нанотубулярных систем - квантовохимических полуэмпирического и неэмпирического расчетных методов MNDO и DFT, обосновывается выбор базисных наборов, наиболее предпочтительных при расчетах углеродных наноструктур. Определена целесообразность выбора кластерного подхода для исследования процессов сорбции для нанотубулярных структур, описаны принципы моделей молекулярного и ионно-встроенного ковалентно-циклического кластеров для решения исследовательских задач диссертации.

Третья глава включает в себя результаты исследования механизмов влияния структурного модифицирования нанотубулярных систем на их сорбционную активность.

Четвертая глава посвящена изучению влияния граничного модифицирования на сорбционную активность и сенсорные свойства однослойных углеродных, борных и боронитридных нанотрубок, гранично-модифицированных различными функциональными группами (карбоксильной, аминной, гидроксильной, нитрильной группами, нитрогруппой и т.п.).

В пятой главе представлены механизмы поверхностного модифицирования нанотубулярных структур различными наиболее распространенными функциональными группами и механизмы сенсорного взаимодействия полученных систем с атомами и ионами некоторых металлов.

В шестой главе рассматривается поверхностная активность углеродных нанотрубок в отношении органических соединений, а именно, некоторых спиртов и полимеров. Приводятся результаты теоретического моделирования процессов взаимодействия УНТ с молекулами и мономерами и экспериментального изучения этих взаимодействий с применением физико-химических методов: хроматографии, ИК-Фурье-спектроскопии. Доказывается чувствительность наносистем к присутствию органических веществ. Представлены результаты измерения некоторых проводящих характеристик композитов, полученных при взаимодействии углеродных нанотрубок и полиметилметакрилата, доказывающих факт создания полупроводящего композитного материала из диэлектрического полимера при его насыщении УНТ.

Научная новизна диссертационной работы

В диссертационной работе впервые были получены следующие новые научные результаты:

1. Теоретически и экспериментально доказано, что возможно насыщение полости немодифицированных углеродных нанотрубок и УНТ, поверхностно-модифицированных замещающими атомами бора, атомами легких и переходных металлов за счет внутренней сорбционной активности тубулярных структур с образованием "квантовых нанопроводов", причем структурное модифицирование углеродной поверхности замещающими атомами бора незначительно влияет на сорбционную активность нанотрубок.

2. Показано, что модифицирование поверхности углеродных нанотрубок замещающими атомами бора с образованием тубулярных систем типа BC_3 и BC , способствует усилению как внешней, так и внутренней сорбционной активности УНТ в отношении атомов водорода, кислорода, хлора, фтора, а также атомов щелочных металлов,

при этом замещающие атомы обеспечивают стабильность формы тубулена при сорбционных процессах.

3. Доказано, что структурное модифицирование гексагональной борной нанотрубки повышает ее сорбционную активность в отношении атомов водорода, кислорода, фтора и хлора.

4. Теоретически предсказана возможность протонной проводимости в борных нанотрубках, осуществляемой по прыжковому или эстафетному механизму.

5. Доказано, что насыщение границы нанотрубки атомарным кислородом повышает внутреннюю сорбционную активность УНТ, что выражается в уменьшении потенциальных барьеров на пути водорода при его движении в полость нанотрубки.

6. Доказано, что при граничном модифицировании нанотрубок функциональными карбоксильной, аминной и нитрогруппами повышается чувствительность наносистемы в виде кантилевера атомно-силового микроскопа с острием, содержащим нанотрубку, в отношении щелочных металлов.

7. Предложены способы граничного модифицирования карбоксильной группой гексагональных борных и боронитридных нанотрубок, а также однослойных углеродных и бороуглеродных нанотрубок карбоксильной и аминной группами, для использования их в качестве чувствительного элемента сенсорного устройства, определяющего наличие сверхмалых концентраций атомов щелочных металлов, в том числе в составе солей и щелочей.

9. Теоретически предсказана и экспериментально обнаружена высокая сорбционная активность углеродных нанотрубок в отношении тяжелых спиртов.

10. Предложены способы и определены механизмы структурного модифицирования углеродных нанотрубок некоторыми полимерами и их мономерами, позволяющие создать структурно-модифицированные нанотубулярные системы, которые могут использоваться в газовых сенсорах.

11. Теоретически и экспериментально доказано, что при модифицировании диэлектрического полимера «полиметилметакрилат» углеродными нанотрубками возникает новый композиционный материал «полиметилметакрилат – УНТ», обладающий полупроводниковыми свойствами.

Практическая значимость диссертационной работы

Результаты диссертационной работы, показывающие способы управления сорбционной активностью углеродных нанотрубок, могут быть использованы для расширения и уточнения существующих знаний о свойствах нанотрубок, для конструирования объектов наноэлектроники, используемых при создании наносенсоров, обладающих высокой чувствительностью к наличию отдельных атомов, ионов или молекул и позволяющих выполнять идентификацию микрообъемов веществ, в том числе медицинского характера, для определения заболеваний человека по анализу выдыхаемого воздуха. Результаты диссертационной работы могут быть использованы для физической трактовки экспериментальных данных в различных нанотехнологических экспериментах.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается выбором адекватных физических моделей, соблюдением пределов применимости используемых подходов и приближений, применением современных и апробированных методов компьютерного моделирования, согласованием выводов исследования основным физическим закономерностям, а также совпадением ряда полученных расчетных результатов с экспериментальными результатами, в том числе, ранее опубликованными в отечественной и зарубежной печати.

Оформление диссертации, публикации и апробация

Разделы диссертации логично связаны, структура и содержание соответствуют целям и задачам исследования. Результаты диссертационной работы обсуждались на конференциях всероссийского и международного уровней и достаточно полно опубликованы в 121 печатной работе, из которых 39 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 21 статья в журналах, включенных в международные базы цитирования SCOPUS и Web of Science. Диссертант является соавтором 1 монографии. Результаты диссертационного исследования включены в отчет по 9 проектам и грантам федерального и регионального уровней, в которых Борознина Н.П. являлась исполнителем, и по 4 грантам, в которых она являлась руководителем.

Автореферат диссертации и публикации правильно и полно отражают содержание работы.

Замечания по диссертационной работе:

1. В диссертационной работе заявлено, что основная цель работы – установление способов управления сорбционной активностью углеродных нанотрубок для создания сенсорных наноприборов, однако в работе нет сравнения чувствительности предполагаемых сенсоров с известными датчиками.
2. Большинство полученных в работе результатов носят теоретический характер и не имеют сравнения с экспериментальными данными. Это не позволяет оценить точность предсказания разработанных моделей, тем более, что в применяемых методах динамика решетки не учитывается.
3. Не приводятся данные о погрешностях применяемых методов расчета и способах их оценивания.
4. В диссертационной работе встречаются нефизические термины, например, «металлический атом», «газофазный атом».

Однако сделанные замечания не снижают положительной оценки работы, так как не затрагивают ее основные положения и выводы.

Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа Борозниной Н.П. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований и их интерпретации получены новые результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение крупной научной задачи, имеющей важное значение для физики полупроводников. Работа выполнена на высоком научном уровне. Поставленная в работе цель достигнута, сформулированные задачи диссертации решены, основные результаты работы обладают научной новизной. Выводы и результаты обоснованы и

достоверны. В целом диссертационная работа и автореферат написаны строгим научным языком, все разделы работы логически связаны. Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертации. Тематика выполненных исследований соответствует паспорту специальности 01.04.10 – Физика полупроводников.

В целом, по актуальности и уровню решения поставленных задач, объему выполненных исследований, научной новизне, достоверности, практической значимости полученных результатов и выводов диссертационная работа Борозниной Н.П. «Разработка способа управления сорбционной активностью нанотубулярных материалов для создания сенсорных наноустройств» соответствует критериям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете "МИСиС"», а ее автор – Борознина Наталья Павловна - заслуживает присуждения ей ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников.

Отзыв подготовлен руководителем Научно-технологического центра «Микро- и наноэлектроника», доктором физико-математических наук, старшим научным сотрудником Сучковым Сергеем Германовичем. Отзыв заслушан и обсужден на расширенном научном семинаре Научно-технологического центра «Микро- и наноэлектроника» с приглашением сотрудников физического факультета, факультета нано- и биомедицинских технологий и НИИ механики и физики (протокол № 4/19 от 20.11.2019 г.).

Руководитель Научно-технологического центра
«Микро- и наноэлектроника»
ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»,
доктор физико-математических наук, с.н.с. Сергей Германович Сучков



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», сокращенно «ФГБОУ ВО СГУ имени Н.Г. Чернышевского», 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83, 8452-261696, rector@sgu.ru, www.sgu.ru

