

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ЭКСПЕРТНОЙ КОМИССИИ**  
по защите диссертации Борозниной Натальи Павловны на тему  
**«РАЗРАБОТКА СПОСОБА УПРАВЛЕНИЯ СОРБЦИОННОЙ**  
**АКТИВНОСТЬЮ НАНОТУБУЛЯРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ**  
**СЕНСОРНЫХ НАНОУСТРОЙСТВ»,**

представленной на соискание ученой степени по специальности 01.04.10 – «Физика полупроводников» и состоявшейся в НИТУ «МИСиС» 16.12.2019 г.

Диссертация принята к защите Диссертационным советом НИТУ «МИСиС» 16.09.2019 г., протокол № 11.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования "Волгоградский государственный университет", Министерство образования и науки Российской Федерации.

Научный консультант – доктор технических наук, профессор, Заслуженный деятель науки РФ Кожитов Лев Васильевич – профессор кафедры Технологии материалов электроники Института новых материалов и нанотехнологий.

Экспертная комиссия утверждена Диссертационным советом НИТУ «МИСиС» (16.09.2019 г., протокол № 11) в составе:

1. Мухин Сергей Иванович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики и квантовых технологий НИТУ «МИСиС»;
2. Костишин Владимир Григорьевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии материалов электроники НИТУ «МИСиС»;
3. Панина Лариса Владимировна – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры технологии материалов электроники НИТУ «МИСиС»;
4. Ховайло Владимир Васильевич – доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС»;
5. Дьячков Павел Николаевич – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН;
6. Шевяков Василий Иванович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры интегральной электроники и микросистем Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники»;
7. Форш Павел Анатольевич – доктор физико-математических наук, профессор, главный ученый секретарь Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

В качестве ведущей организации утвержден Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского.

Экспертная комиссия отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. Теоретически и экспериментально доказано, что возможно насыщение полости немодифицированных углеродных нанотрубок (УНТ) и УНТ, поверхностно-

модифицированных замещающими атомами бора, атомами легких и переходных металлов за счет внутренней сорбционной активности тубулярных структур с образованием так называемых "квантовых нанопроводов", причем структурное модифицирование углеродной поверхности замещающими атомами бора влияет на сорбционную активность нанотрубок. Также установлено, что такое модифицирование УНТ атомами бора с образованием тубулярных систем типа  $BC_3$  и  $BC$  способствует усилению внешней и внутренней сорбционной активности УНТ в отношении газофазных и металлических атомов (водорода, кислорода, хлора, фтора, атомов щелочных металлов), при этом замещающие атомы обеспечивают стабильность формы тубулена при сорбционных процессах.

2. Доказано, что структурное модифицирование гексагональной борной нанотрубки с образованием триангулярного вида поверхности или с образованием альфа-структурированного вида поверхности повышает ее сорбционную активность в отношении атомов водорода, кислорода, фтора и хлора. Предсказана возможность существования протонной проводимости при образовании иона  $H^+$  в процессе адсорбции атомарного водорода на поверхности нанотрубок в борных нанотрубках.

3. Изучена сорбционная активность боронитридных нанотрубок, являющихся случаем модифицирования борных гексагональных тубуленов путем замены половины атомов бора на атомы азота, в отношении газофазных атомов и выявлены наиболее вероятные способы ориентации адсорбирующихся атомов относительно поверхности нанотрубок.

4. Исследовано влияние граничного модифицирования полубесконечных углеродных, бороуглеродных и боронитридных нанотрубок, выполненного атомами кислорода и различными функциональными группами, на процессы внедрения атомарного и молекулярного водорода в полость нанотруб, а также на увеличение сенсорной активности таких наносистем в отношении атомов и ионов щелочных металлов (калия, лития и натрия). Получившие в результате граничного модифицирования полупроводниковые сенсорные системы могут быть использованы для создания высокочувствительных зондов, которые могут выступать в качестве острия кантиливера атомно-силового микроскопа.

5. Предложены и изучены механизмы поверхностного модифицирования однослойных углеродных и бороуглеродных нанотрубок карбоксильной и аминной группами, позволяющие создать полупроводниковые нанотубулярные сенсорные системы, носителем заряда в которых выступает электрон, поставляемый присоединенной функциональной группой, обладающие высокой чувствительностью к атомам и ионам щелочных металлов. Теоретически предсказана возможность создания сенсорного зонда на основе боронитридных нанотрубок, поверхность которых модифицирована функциональными аминогруппой, цианогруппой, карбоксильной, гидроксильной группами и группой ацилхлоридов.

6. Теоретически и экспериментально доказана высокая сорбционная активность углеродных нанотрубок в отношении тяжелых спиртов, что может быть использовано при создании сенсорных устройств, чувствительных к наличию органических молекул.

7. Предложены и изучены способы и механизмы структурного модифицирования углеродных нанотрубок некоторыми полимерами при присоединении к поверхности УНТ полимерных звеньев и отдельных мономеров, позволяющие утверждать, что подобные

способы насыщения поверхности УНТ полимерами приводят к созданию структурно-модифицированных нанотубулярных систем, которые используются при создании элементов сенсорных устройств, в том числе, газовых сенсоров.

8. Путем теоретического и экспериментального анализа электропроводности полимерных наносистем состава «полиметилметакрилат – УНТ» доказано, что модифицирование диэлектрического полимера углеродными нанотрубками приводит к созданию нового композиционного материала, обладающего полупроводящими свойствами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- доказана внешняя и внутренняя сорбционная активность углеродных, бороуглеродных, борных и боронитридных нанотрубок в отношении атомов и ионов металлов, атомов газовой фазы, а также органических молекул, в том числе полимеров и отдельных мономерных звеньев, причем модифицирование структуры УНТ замещающими атомами бора и азота усиливает эту активность;
- изучены механизмы граничного и поверхностного модифицирования углеродных, бороуглеродных и боронитридных нанотрубок некоторыми известными функциональными группами и выявлены особенности сенсорного взаимодействия получившихся систем с атомами и ионами щелочных металлов, обеспечивающего создание высокочувствительных химически активных зондов многократного использования;
- раскрыты некоторые нетривиальные закономерности процесса миграции протона по внешней поверхности борных нанотрубок.
- изложены предположения, позволяющие определить перспективность применения структурно-, гранично- и поверхностно-модифицированных нанотрубок в качестве элементов (зондов) сенсорных устройств, позволяющих определять микроколичества вещества, а также отдельные атомы и ионы.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- продемонстрирована возможность заполнения полости углеродных нанотрубок атомами металлов, что приведет к созданию так называемых нанопроводов на их основе;
- созданы модели сенсорных зондов на основе гранично-модифицированных нанотубулярных систем, которые могут выступать в качестве острия кантиливера атомно-силового микроскопа, чувствительного к присутствию сверхмалых количеств веществ вплоть до единичных атомов;
- созданы модели поверхностно-модифицированных нанотубулярных систем, которые могут использоваться в сенсорных наноустройствах в виде высокочувствительных пластин для обнаружения и идентификации веществ;
- экспериментально подтверждена высокая сорбционная активность углеродных нанотрубок в отношении тяжелых спиртов, что может быть использовано при создании сенсорных устройств, чувствительных к наличию в средах органических молекул;

- представлены рекомендации по применению структурно-, поверхностно- и гранично-модифицированных нанотубулярных систем для различных практических задач по выявлению атомов и молекул в веществах, находящихся в жидком и газовом состоянии;

- установлен факт изменения проводящего состояния полимера при насыщении его углеродными нанотрубками от диэлектрического до полупроводникового, что позволяет расширить сферы применения полимерных композитных материалов, допированных УНТ.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- выбраны адекватные физические модели и соблюдены пределы применимости используемых подходов и приближений;

- применены современные и апробированные методы компьютерного моделирования;

- выводы исследования согласуются с основными физическими закономерностями;

- ряд полученных расчетных результатов совпадает с экспериментальными результатами, в том числе, ранее опубликованными в отечественной и зарубежной печати;

- для экспериментальных исследований результаты получены на сертифицированном оборудовании, имеющемся в Волгоградском государственном университете.

Личный вклад соискателя состоит в том, что результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично. Автору принадлежит постановка задач в большинстве работ. Отдельные результаты исследования обсуждались с научным консультантом профессором Л.В. Кожитовым и соавторами статей.

Соискатель представил 37 опубликованных работ в рецензируемых научных изданиях из перечня, утвержденного Минобрнауки России, 21 опубликованную работу в изданиях, индексируемых в наукометрических базах данных Web of Science, Scopus, 1 монографию. Общий перечень публикаций – 118.

Пункт 2.6 Положения присуждения ученой степени кандидата наук, ученой степени доктора наук НИТУ «МИСиС» соискателем ученой степени не нарушен.

Диссертация Борозниной Н.П. соответствует критериям п. 2 Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ «МИСиС», так как проведенные исследования можно классифицировать как крупное научное достижение в области физики полупроводников, развивающее новое научное направление по созданию новых устройств нанoeлектроники и полупроводниковой техники на основе модифицированных нанотубулярных структур. Полученные в работе результаты имеют важное научное значение и являются перспективными в решении практических задач.

Экспертная комиссия приняла решение о возможности присуждения Н.П. Борозниной ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 – «Физика полупроводников».

При проведении тайного голосования экспертная комиссия в количестве 7 человек, участвовавших в заседании, из 7 человек, входящих в состав комиссии, проголосовала: за -7, против - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель Экспертной комиссии



В.Г. Костишин

16.12.2019