

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С.
КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Тел. (495) 952-0787, факс (495) 954-1279, E-mail: info@igic.ras.ru

«Утверждаю»
ВРИО директора ИОНХ РАН
д.х.н. В.К. Иванов
«28» сентября 2015 г.



ОТЗЫВ

Ведущей организации

на диссертационную работу Попковой Алёны Васильевны
«Разработка основ технологии получения нанокompозитов FeCo/C на
основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.27.06 «Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники»

Наноразмерные ферромагнитные материалы перспективны и находят применение в различных сферах: в магнитных системах записи, высокочастотных устройствах, магниторезонансной томографии, медицине и т.д. В литературе рассматривается эффективность использования наночастиц сплава FeCo в поглотителях электромагнитных волн СВЧ-диапазона. Сплавы FeCo выделяют ввиду очень высоких значений намагниченности насыщения и высокой температуры Кюри. Создание металлоуглеродных нанокompозитов под действием ИК-нагрева является одним из перспективных подходов к синтезу стабильных на воздухе наночастиц FeCo. В композитах, включающих металлические наночастицы, возможны квантово-размерные эффекты, приводящие к функциональным изменениям

магнитных и электрофизических свойств. Поэтому вызывает интерес получение композитов на основе известного в производстве электронных компонентов магнитомягкого сплава FeCo в наноразмерном состоянии. Реализация такой возможности на основе принципа самоорганизации и синергетического эффекта ИК-нагрева в перспективе позволяет получать новые материалы с улучшенными функциональными свойствами.

Поэтому тема представленной диссертационной работы, в которой предлагается альтернативный подход и представлены основы технологии синтеза наночастиц сплава FeCo в составе металлоуглеродных нанокомпозитов, получаемых методом ИК-пиролиза является весьма актуальной.

Проведенный автором литературный обзор современных методов получения наночастиц FeCo, в частности, в составе нанокомпозитов, показал перспективность метода синтеза наночастиц FeCo, пространственно упорядоченных в объеме углеродной матрицы металлоуглеродных нанокомпозитов FeCo/C, под действием ИК-нагрева для создания широкополосных радиопоглощающих материалов СВЧ-диапазона.

Все вышесказанное позволило автору сформулировать цель и задачи исследований.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов по работе, списка публикаций по теме диссертации, включающего 25 наименований. Также работа содержит 133 рисунка, 23 таблицы, список используемой литературы из 148 наименований и акт об использовании результатов диссертационной работы АО НПП «Алмаз». Общий объем работы составляет 224 страницы. Во введении рассматриваются актуальность темы диссертационной работы, цели и задачи, стоявшие перед соискателем, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, личный вклад автора в результаты работы. В первой главе проведен аналитический обзор современных методов получения наночастиц FeCo, в частности, нанокомпозита FeCo/C. Вторая глава посвящена исследованию химических процессов в прекурсорах Fe_ф-

$\text{Co}_{\text{ac}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ac,ac}}-\text{Co}_{\text{ac}}/\text{ПАН}$ под действием ИК-нагрева: в частности, рассмотрены выбор исходных компонентов, методика приготовления прекурсоров, изучена кинетика гетерогенных химических реакций в прекурсорах под действием ИК нагрева, а также проведено квантово-химическое моделирование структуры металлоуглеродных нанокompозитов FeCo/C . В третьей главе рассмотрен контролируемый синтез нанокompозитов FeCo/C из прекурсоров $\text{Fe}_{\text{ф}}-\text{Co}_{\text{ac}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ac,ac}}-\text{Co}_{\text{ac}}/\text{ПАН}$ с использованием ИК-нагрева. влияние условий синтеза на электрические, магнитные и прочностные свойства полученного нанокompозита. В четвертой главе рассмотрены электрофизические, магнитные, радиопоглощающие свойства нанокompозитов FeCo/C и их применение в локальных поглотителях электровакуумных СВЧ- усилителей мощности.

Основной целью диссертационной работы являлась разработка основ технологии получения нанокompозитов FeCo/C на основе полиакрилонитрила, солей железа и кобальта под действием ИК-нагрева, перспективных для создания эффективных радиопоглощающих материалов.

Для достижения поставленной в диссертации цели автором сформулирован и решен ряд научных задач, решение которых позволило сформулировать основы технологии синтеза металлоуглеродных нанокompозитов на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева.

В числе основных задач следует отметить изучение химических процессов, протекающих в прекурсорах в процессе ИК-нагрева и приводящих к формированию наночастиц сплава FeCo в углеродной матрице нанокompозитов. В частности, рассмотрены выбор исходных компонентов, методика приготовления прекурсоров нанокompозитов. Также рассмотрены некоторые термодинамические аспекты и с применением комплексных исследований методами ИК- и УФ- спектроскопии, термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена кинетика гетерогенных химических реакций в прекурсорах, протекающих под действием ИК-нагрева.

Помимо этого, с применением комплексного подхода были изучены зависимости структуры, морфологии, химического и фазового состава, свойств (электрофизических, магнитных, микротвердости, радиопоглощающих свойств) нанокомпозитов FeCo/C от условий процесса синтеза (температуры и продолжительности ИК-нагрева, концентрации солей ацетилацетоната железа, ферроцена, ацетата кобальта). Для этого были привлечены такие методы анализа, как сканирующая и просвечивающая микроскопия, рентгенофазовый и структурный анализ, энергодисперсионный анализ химического состава, мессбауэровская спектроскопия. Подобный подход позволил выявить закономерности образования наночастиц сплава в зависимости от температуры синтеза, состава прекурсоров и концентрации металлов, что позволяет контролировать как состав наночастиц, так и их размеры. Комплексный подход к исследованиям также позволил выявить особенности механизма формирования наночастиц сплава в зависимости от химических свойств солей металлов.

Также была проведено квантово-химическое моделирование кластеров металлоуглеродных нанокомпозитов FeCo/C, которое позволило объяснить особенности структуры и электронно-энергетического строения полученных материалов.

Все это позволило разработать основы технологии синтеза нанокомпозитов FeCo/C под действием ИК-нагрева с контролируемыми свойствами в виде пленок и порошков и их применение в СВЧ-устройствах, в частности, локальных поглотителях электровакуумных СВЧ-усилителей мощности.

Научная новизна заключается в обоснованности способа синтеза нанокомпозитов FeCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева. Впервые изучены особенности химических процессов, протекающих в прекурсорах $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}/\text{ПАН}$, $\text{Fe}_{\text{ф.}}/\text{ПАН}$, $\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$, $\text{Fe}_{\text{ац.ац}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ и $\text{Fe}_{\text{ф.}}-\text{Co}_{\text{ац.}}/\text{ПАН}$ в зависимости от температуры ИК-нагрева, типа соединения железа, концентрации и соотношения концентраций металлов Fe и Co. Установлены зависимости структуры,

состава и размеров наночастиц металлов в составе нанокompозитов, а также свойств нанокompозитов FeCo/C (удельной электропроводности, удельной намагниченности, коэрцитивной силы, микротвердости) от условий процесса получения, что позволило синтезировать нанокompозиты, включающие наночастицы FeCo, с контролируемыми свойствами. Автором предложен и обоснован механизм образования наночастиц FeCo в составе нанокompозитов при ИК – нагреве прекурсоров.

Практическая значимость полученных автором результатов заключается в разработке основ технологии синтеза нанокompозита FeCo/C на основе полиакрилонитрила, ацетилацетоната железа, ферроцена и ацетата кобальта при помощи ИК-нагрева, что подтверждено патентом РФ № 2552454.

Показана возможность использования нанокompозитов FeCo/C для изготовления радиопоглощающих материалов с воспроизводимыми свойствами и были достигнуты значения коэффициента поглощения более 90 % в диапазоне 20–40 ГГц при максимуме 99,5 % на частоте 37,5 ГГц при концентрации металла 20 масс. %, что подтверждает результативность проделанной работы по созданию основ технологии синтеза нанокompозитов.

Достоверность и обоснованность основных положений и выводов диссертационной работы подтверждены теоретическими расчетами, воспроизводимостью результатов экспериментов, применением современных методов исследований, согласования полученных результатов с литературными данными, а также практической апробацией, что подтверждается актом использования.

Основные положения и результаты диссертационной работы прошли публичное обсуждение и апробацию на 7 научно-технических конференциях. Автором опубликовано 4 статьи в реферируемых журналах, включенных в список ВАК. Всего опубликовано более 20 работ по данной тематике, из них 8 статей в зарубежных журналах, входящих в базы Web of Science и Scopus.

В соответствие с поставленной целью работа является законченной и выполнена автором на высоком научном уровне.

Результаты работы могут быть рекомендованы к широкому применению при создании эффективных радиопоглощающих материалов для защиты оборудования и человека от вредных техногенных СВЧ-излучений, для создания безэховых камер, защиты информационных каналов от съема информации. Кроме того, полученные в диссертационной работе результаты имеют важное фундаментальное значение для развития науки РФ.

Диссертация изложена в логически последовательной форме, а ее содержание соответствует заявленной специальности. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК.

Автореферат в достаточной степени полно отражает содержание работы и дает представление о достигнутых результатах.

По диссертационной работе имеются **следующие замечания:**

- В выводе 4 некорректно сформулирована фраза: «наночастиц FeCo различного стехиометрического состава». Слово «стехиометрический» означает определенное соотношение компонентов в соединении и не может быть различным.

- Недостаточно подробно объясняется улучшение функциональных свойств нанокомпозитов с ростом температуры синтеза. Как правило, с увеличением температуры синтеза увеличивается размер наночастиц и возрастает степень упорядочения углеродной матрицы, что должно на наш взгляд привести к уменьшению диэлектрических потерь и снижению коэффициента поглощения.

- В диссертации не представлены исследования частотной зависимости магнитной и диэлектрической проницаемости нанокомпозитов в диапазоне 20-40 ГГц, что вызывает трудности идентификации механизмов поглощения.

- В работе не приводятся результаты испытаний стабильности свойств полученных нанокомпозитов.

- Есть опечатки в списке литературы.

Данные вопросы и замечания не снижают общую высокую оценку работы, которая выполнена на современном научно-техническом уровне, а ее результаты могут быть использованы в научном и прикладном плане.

Заключение

Диссертационное исследование Попковой Алёны Васильевны представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, содержащую решение актуальной задачи – разработку основ технологии синтеза новых материалов, эффективно поглощающих электромагнитные излучения СВЧ-диапазона, имеющей существенное значение для развития СВЧ-электроники. Представленные в работе результаты исследования достоверны, выводы и рекомендации обоснованы. Работа выполнена на высоком теоретическом, экспериментальном и аналитическом уровне.

Диссертационная работа Попковой А. В. «Разработка основ технологии получения нанокompозитов FeCo/C на основе солей металлов и полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева» соответствует требованиям ВАК РФ п.23 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в ред. Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842), а ее автор, Попкова Алёна Васильевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.06 - «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Содержание работы, автореферат и отзыв на диссертацию Попковой А. В. Рассмотрены и одобрены на заседании секции Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук «Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов» «24» сентября 2015 г., протокол №4.

Главный научный сотрудник, д.х.н.
член-корреспондент РАН

 Изотов А.Д.

Зав. лабораторией полупроводниковых
и диэлектрических материалов,

д.т.н., профессор

 Васильев М.Г.

Подпись руки тов.
УДОСТОВЕРЯЮ

Зав. канцелярией ИОНХ РАН



Сведения о ведущей организации

Полное наименование и сокращенное наименование	Место нахождения	Почтовый адрес, телефон, адрес электронной почты, адрес официального сайта в сети «Интернет»	Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций) (о сотрудниках, которые готовят отзыв ведущей организации)
<p>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)</p>	<p>Российская Федерация. Москва.</p>	<p>119991, Москва, Ленинский проспект, 31. +7(495)952-0787 info@igic.ras.ru http://www.igic.ras.ru</p> <p>izotov@igic.ras.ru mgvas@igic.ras.ru</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Магнитомягкий полупроводниковый материал. В.П. Саньгин, О.Н. Пашкова, А.В. Филатов, А.Д. Изотов, В.М. Новоторцев. Патент на изобретение № 2465378. Зарегистрировано в государственном реестре изобретений РФ 27 октября 2012 г. 2. Полупроводниковый лазерный излучатель с полосой модуляции в СВЧ-диапазоне. М.Г. Васильев, М.Е. Беликин, А.А. Шелякин. Патент на изобретение RU №2421857 С2. Опубл. 20.06.2011. Бюл. № 17. 3. Патент (Республика Беларусь). Способ получения монокристаллического антимонида марганца. В.М. Трухан, Т.В. Шелкова, А.Д. Изотов, М.Л. Малышев, С.Ф. Маренкин. Заявитель и патентообладатель: ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», заявл. №20120380 от 15.03.2012. 4. S. F. Magenkin, A. D. Izotov, I. V. Fedorchenko, and V. M. Novotortsev. Manufacture of Magnetic Granular Structures in Semiconductor-Ferromagnet Systems. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2015, Vol. 60, No. 3, pp. 295–300. 5. М. Г. Васильев, А. М. Васильев, А. Д. Изотов, А. А. Шелякин. Создание и исследование высокотемпературного лазерного диода с длиной волны излучения 1310 нм на основе зарощенных гетероструктур InP/GaInAsP//Неорганические материалы, 2014, том 50, № 9, с. 963–967. 6. O. N. Pashkova, A. D. Izotov, V. P. Sanygin, and A. V. Filatov. Ferromagnetism of GaSb (2% Mn) Alloy// Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2014, Vol. 59, No. 11, pp. 1324–1327. 7. I. V. Fedorchenko, A. N. Aronov, I. Kilanski, V. Domukhovskii, A. Reszka, B. J. Kowalski, E. Lahderanta, W. Dobrowolski, A. D. Izotov, S. F.

			<p>Marenkin. Phase equilibria in the $\text{ZnGeAs}_2\text{--CdGeAs}_2$ system// Journal of Alloys and Compounds. 2014, Vol. 599. P.121–126.</p> <p>8. В.Г. Дружеский, А.Д. Изотов. Электронное строение и структура параметра порядка в высокотемпературных сверхпроводниках на основе оксидов меди и пниктидов железа.//Неорганические материалы.- 2014. - Т.50.- №9.- С. 983-987.</p> <p>9. М. G. Vasil'ev, A. M. Vasil'ev, A. D. Izotov, Ya. G. Filatov, and A. A. Shelyakin. Fabrication and Parameters of a 1310 nm Buried Heterostructure Operating in the Microwave Region// Inorganic Materials, 2013, Vol. 49, No. 6, pp. 539–544.</p> <p>10. М. Г. Васильев, А. М. Васильев, А. Д. Изотов, А. А. Шелякин. Создание и исследование лазерного диода для удаленного определения концентрации метана.// Неорганические материалы, 2012, том 48, № 3, 305–311.</p> <p>11. О.Н. Пашкова, В.П. Саньгин, А.В. Филатов, Н.Н. Ефимов, А.Д. Изотов. Магнитомягкий полупроводник $\text{InSb}<\text{Mn,Zn}>$ с температурой Кюри 320 К.// Журнал неорганической химии. 2012. Т.57. №7. С.1073–1075</p>
--	--	--	---

Ученый секретарь ИОНХ РАН
Д.Т.Н.

А.А. Вошкин



Подпись руководителя	<i>Васильев А.Д.</i>
УДОСТОВЕРЯЮ	
Зав. кафедрой ИОНХ РАН	