

## Отзыв оппонента

на диссертацию **Аникеева Никиты Адреевича**

«МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПИРОЛИЗОВАННЫЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ В ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ» представленную на соискание ученой степени кандидата физико – математических наук по специальности 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах

Диссертация Н.А.Аникеева посвящена актуальной проблеме твердотельной микро – и нанoeлектроники, состоящей в определении и построении корректной геометрической модели одно- и двухслойного пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН), модифицированного атомами Fe, Ni, Co, Cu, а также молекулами  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  и  $CO_2$ , в выяснении механизма изменения проводимости ППАН и определении влияния на этот процесс особенностей структуры и химического состава ППАН.

Для развития твердотельной, микро- и нанoeлектроники все более актуальным является поиск и исследование материалов с рядом новых физико-химических свойств. К числу таких материалов можно отнести и материалы на основе модифицированного ППАН, являющегося объектом исследования в представленной работе. Актуальность темы работы можно также подчеркнуть и тем, что в большинстве известных работ, посвященных изучению ППАН, представлены в основном экспериментальные данные, в то время как отсутствуют результаты теоретических исследований структуры и основных физико-химических свойств данного материала.

По теме, цели, задачам и содержанию представленная диссертационная работа отвечает специальности 05.27.01 - «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах».

Целью диссертации является установление основных закономерностей электронно–энергетического строения и проводящих характеристик

композитного наноматериала на основе ППАН, с использованием неэмпирического квантово-механического расчетного метода DFT, а также предсказание на основе выполненных теоретических и экспериментальных исследований новых свойств и практических приложений изучаемого объекта для создания и совершенствования твердотельных электронных приборов, изделий микро- и наноэлектроники, приборов на квантовых эффектах.

Для достижения указанной цели автором работы решались следующие задачи:

- 1) моделирование процессов взаимодействия однослойного и двухслойного ППАН с водородом, кислородом, фтором, углекислым газом, определение влияния  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  и  $CO_2$  на проводящее состояние модифицированного ППАН;
- 2) исследование механизма внедрения атомов Н в межплоскостное пространство двухслойного ППАН;
- 3) исследование особенностей структуры и электронно-энергетического строения нанокompозита на основе однослойного полиакрилонитрила, модифицированного атомами d-элементов: Fe, Ni, Co, Cu;
- 4) изучение механизма внедрения атомов Co, Ni, Fe и Cu в межслоевое пространство двухслойного ППАН;
- 5) изучение особенностей строения двухслойного ППАН с внедренной в межслоевое пространство Fe и Cu с элементарной кубической ячейкой.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 141 наименований, содержит 153 страниц основного текста, 75 рисунков и 17 таблиц.

Первая глава содержит обзор публикаций и экспериментальных исследований, посвященных получению, свойствам и применению ППАН.

Во второй главе представлен обзор основных положений неэмпирического метода расчета многоэлектронных систем, в том числе и



наносистем, – метода функционала плотности, используемого в представленной работе для расчета электронно-энергетического строения и некоторых свойств ППАН и композитов на его основе. Рассмотрены особенности модели молекулярного кластера, используемой при моделировании локальных процессов в работе.

В третьей главе объяснен механизм сенсорной активности ППАН, позволяющей идентифицировать газы в среде, заключающийся в возможности адсорбции  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  и  $CO_2$  на поверхности ППАН. Выполнено моделирование процессов взаимодействия ППАН с  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  и  $CO_2$ .

В главе 4 представлены результаты исследования механизмов внедрения атомов Co, Ni, Fe и Cu в структуру монослоя и межслоевое пространство ППАН и анализ особенностей электронно-энергетических характеристик полученных нанокompозитов.

Проведенные исследования позволили соискателю получить впервые следующие важные научные результаты:

1. Описан механизм взаимодействия  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$  и  $CO_2$  с поверхностью однослойного и двухслойного ППАН и определено влияние N в слое ППАН на взаимодействие  $H_2$ ,  $F_2$  и  $O_2$  с поверхностью ППАН. Выявлены особенности электронно-энергетического строения такого модифицированного ППАН, позволяющие рекомендовать его использование в качестве сенсорного устройства.
2. Изучены механизмы внедрения атомарного H в межслоевое пространство двухслойного ППАН для различных вариантов: через вакансионные дефекты монослоя и через боковую грань кластера; обнаружен факт объединения атомов H в молекулу  $H_2$  при насыщении межслоевого пространства.
3. Исследованы структура и электронно-энергетическое строение металлокомпозитов на основе монослоя ППАН с внедренными атомами Si, Fe, Co, Ni и Cu. Анализ электронного строения систем установил, что наличие атомов металлов приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым ППАН за счет появления уровней внедренных

атомов Si у потолка валентной зоны или появления уровней внедренных атомов Cu, Fe, Ni, Co у дна зоны проводимости.

4. Определены особенности их электронно–энергетического строения нанокompозитов на основе монослоя ГΠΑИ, содержащего соединение атомов Fe и Co.

5. Изучены механизмы взаимодействия атомов Cu и Fe с поверхностью монослоя ГПАИ, определены особенности строения композита и зарядового перераспределения в нем, приводящего к появлению дополнительных носителей зарядов в монослое ГПАИ.

Важность исследования структуры и электронно–энергетического строения нанокompозитов Fe-Co/ГПАИ подтверждено практической ценностью полученных результатов. Согласно заключению «АО НПП «Алмаз» (г. Саратов) нанокompозиты FeCo/C показали эффективность при использовании в электровакуумных усилителях мощности и радиопередающих трактах сантиметрового и миллиметрового диапазонов длин волн.

По материалам диссертации автором опубликовано 16 работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК.

Отмеченные результаты являются новыми и достоверными. Достоверность основных положений и выводов диссертации обеспечивается использованием корректной математической модели молекулярного кластера и неэмпирического квантово–механического метода DFT, а также хорошим согласием отдельных теоретических результатов с экспериментальными данными, полученными с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа.

Несмотря на достоинства диссертации, следует отметить следующие замечания:

- в разделе 4.2 “Сопоставление экспериментальных результатов исследования металлоуглеродных нанокompозитов, включающих



наночастицы металлов, с результатами компьютерного моделирования” автор отмечает, что ширина запрещенной зоны, рассчитанная на основе модели монослоя ППАН, совпадает с величиной энергии активации проводимости ППАН (диссертация, с.102). Но в этом случае приближение модели монослоя ППАН не учитывает многослойность кристаллитов ППАН, фазовый состав ППАН, содержание атомов кислорода в структуре ППАН;

- изучение структуры и электронно-энергетическое строения композита Fe/ППАН не учитывает образование соединения  $Fe_3C$  которое обнаружено на дифрактограмме композита (рис. 4.2.2.);

- в работе отсутствуют выводы по главам диссертации.

Однако отмеченные недостатки не снижают общий высокий научный уровень работы. Установленные автором закономерности изменения проводящих характеристик композитов на основе модифицированного ППАН расширяют знания по синтезу новых материалов нанoeлектроники и анализу их основных свойств.

Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы для интерпретации имеющихся экспериментальных данных по электрическим, магнитным свойствам композитов на основе ППАН, а также для развития дальнейших экспериментальных исследований.

Считаю, что диссертация Н.А.Аникеева «Модифицированный пиролизированный полиакрилонитрил в твердотельной электронике: особенности строения и свойств» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для твердотельной, микро- и нанoeлектроники.

Автореферат диссертации правильно отражает содержание работы.

Диссертационная работа соответствует специальности 05.27.01 – «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах» и удовлетворяет критериям пп. 8,9,11-12 «Положения о порядке присуждения ученых

степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Считаю, что автор диссертации Аникеев Никита Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.01 – «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах».

Официальный оппонент:

Д.т.н., в.н.с. лаборатории «Химии полисопряженных систем»  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева  
Российской академии наук (ИНХС РАН)



Владимир Валентинович Козлов

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 29, e-mail: tips@ips.ac.ru  
e-mail: kozlov@ips.ac.ru, тел.: 8(495) 647 592 7323

Подпись д.т.н. В.В.Козлова заверяю  
Ученый секретарь  
ИНХС им.А.В.Топчиева РАН

к.х.н.



Ирина Сергеевна Калашникова