

УТВЕРЖДАЮ

И.о. ректора ФГБОУ ВО
«Астраханский государственный
университет»

доктор педагогических наук,
профессор

Г.П.Стефанова

« 01 »

03

2016 г.

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Аникеева Никиты Андреевича

«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 нано- электроника,

приборы на квантовых эффектах»

1. Актуальность темы диссертации

Одним из важных современных направлений развития науки и техники является создание новых и совершенствование существующих твердотельных электронных приборов, изделий наноэлектроники, что непосредственно связано с исследованиями и разработками в области физических основ функционирования электронных компонентов, моделирования соответствующих материалов, процессов их синтеза и модификации.

Установление связи квантово-размерных эффектов в наноструктурах с характеристиками элементов микро- и наноэлектроники, развитие физико-химии и технологии органических полупроводников стимулировали интерес к созданию новых нанокompозитов с высокими функциональными параметрами на основе ряда полимеров с использованием процессов самоорганизации.

К числу востребованных материалов можно отнести и нанокompозиты на основе пиролизованного полиакрилонитрила (ППАН). В последние годы проводятся детальные исследования свойств, структурных особенностей модифицированного ППАН, его взаимодействия с атомами элементов различных групп и молекулами. Однако до настоящего времени структура, электронно-энергетическое строение, а также механизмы формирования физических и химических свойств изучены недостаточно. Особый теоретический и практический интерес для электроники представляет изучение управления проводимостью ППАН путем поверхностной модификации различными атомами

и соединениями. С учетом высокой сложности экспериментального исследования электронных состояний, квантово-размерных эффектов в наноструктурах и процессов на их поверхности, представляется целесообразным применение последовательных теоретических подходов и адекватных квантово-механических моделей, которые имеют и самостоятельную ценность, так как позволяют предсказывать свойства и возможные области применения изучаемых материалов.

В свете вышесказанного, актуальность темы диссертации Аникеева Н.А., целью которой является установление основных закономерностей электронно-энергетического строения и характеристик проводимости композитного наноматериала на основе пиролизованного полиакрилонитрила, модифицированного газофазными и металлофазными атомами и молекулами, а также предсказание на основе выполненных исследований новых свойств и практических приложений изучаемого объекта, представляется несомненной.

2. Новизна исследования и полученных результатов.

В диссертационной работе Н.А.Аникеева с помощью расчетного метода DFT, примененного к изучению строения и свойств пиролизованного полиакрилонитрила и композитных систем на его основе, впервые получены следующие результаты.

Изучен механизм взаимодействия молекул кислорода, фтора, водорода и углекислого газа с поверхностью однослойного и двухслойного ППАН. Установлено, что атомы азота в слое ППАН стимулируют процесс адсорбции фтора и водорода, а на адсорбцию кислорода влияют негативно. Получены одноэлектронные спектры однослойных и двухслойных наносистем «ППАН-молекула (кислорода, фтора, водорода)». В работах других авторов была изучена адсорбция только *отдельных* атомов фтора, кислорода и водорода.

Изучены ранее не рассматривавшиеся пути внедрения атомарного водорода в межслоевое пространство двухслойного ППАН – через вакансии монослоя и через боковую грань системы, обнаружена возможность объединения атомов H в молекулу водорода при насыщении межслоевого пространства.

Установлен характер влияния внедренных атомов кремния, железа, кобальта, никеля и меди для различных вариантов их ближайшего окружения на структуру и электронно-энергетические характеристики соответствующих металлокомпозитов на основе монослоя ППАН. Рассчитаны энергия связи, положение примесных уровней и ширина запрещенной зоны.

Теоретически изучены металлоуглеродные нанокомпозиты на основе монослоя ППАН, содержащего внедренные пары атомов Fe и Co, определены их пространственные конфигурации, рассмотрено формирование состояний зонной структуры и примесных уровней внедренных атомов.

Изучены процессы взаимодействия атомов Cu и Fe с поверхностью ППАН для различных вариантов их расположения по отношению к атомам монослоя. Установлено смещение электронных облаков от атомов металла к поверхности монослоя.

Показано, что внедрение атомов железа и меди в межслоевое пространство двухслойного ППАН приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, а при

расположении в межслоевом пространстве элементарных ячеек железа или меди смещение электронных облаков к атомам слоев ПШАН создает продольные слоевые проводящие каналы в нанокompозите, структура которого является стабильной.

Таким образом, следует констатировать, что основные результаты рассматриваемой диссертационной работы обладают научной новизной.

3. Степень обоснованности и достоверности положений и выводов, сформулированных в диссертации.

Решение поставленных в диссертационном исследовании Н.А. Аникеева задач выполнено с помощью обоснованного использования хорошо зарекомендовавшей себя модели молекулярного кластера и неэмпирического квантово-механического метода DFT. Основные положения и выводы диссертации не противоречат современным теоретическим представлениям, достоверность отдельных полученных результатов подтверждается их соответствием результатам других авторов, а также согласованием с некоторыми экспериментальными данными.

4. Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта

Полученные результаты существенно уточняют и углубляют представления об электронной структуре, физических и химических свойствах модифицированного пиролизованного полиакрилонитрила, о механизмах процессов переноса и адсорбции, влиянии примесей. Такие представления практически необходимы для создания научных основ функционирования и технологии новых приборов на квантовых эффектах и компонентов твердотельной электроники.

Систематизированные теоретические положения и установленные закономерности могут быть использованы для анализа и интерпретации накопленных экспериментальных данных по структурным, электрическим, оптическим, химическим и другим свойствам рассматриваемых материалов, а также могут служить основой для постановки новых экспериментальных исследований.

Результаты работы Н.А. Аникеева были использованы при выполнении Государственного задания Министерства образования и науки РФ №252 в 2014-2015 гг.

5. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Развитые автором методические подходы, положения и выводы диссертации могут быть использованы в Астраханском государственном университете, Институте радиотехники и электроники РАН, Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» для целенаправленного синтеза и анализа новых функциональных сред наноэлектроники, а также для моделирования физико-химических свойств органических полупроводников.

6. Соответствие работы требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям

Диссертация Аникеева Никиты Андреевича «Модифицированный пиролизированный полиакрилонитрил в твердотельной электронике: особенности строения и свойств» отвечает требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г. Содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности 05.27.01 - «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нано- электроника, приборы на квантовых эффектах».

7. Соответствие содержания автореферата содержанию диссертации

Автореферат отвечает требованиям, предусмотренным в п. 25 «Положения о присуждении ученых степеней», его содержание отражает основные идеи и содержание диссертации, полученные результаты и выводы.

8. Оценка содержания и оформления диссертации

Диссертационное исследование Н.А. Аникеева в целом может быть расценено как удачная попытка прогнозирования полезных, с точки зрения технических приложений, электронных и физико-химических свойств композитного наноматериала на основе пиролизированного полиакрилонитрила, модифицированного газофазными молекулами, атомами и частицами металлов, а также определения возможности его использования в качестве элемента приборов твердотельной электроники – газовых сенсоров, поглотителей электромагнитного излучения, высокочастотных фильтров и т.д.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, отмечены научная новизна и практическая ценность. Представлены основные положения, выносимые на защиту, приведены данные об апробации работы и публикациях по теме диссертации, личном вкладе соискателя. Дано краткое описание содержания разделов и объема материалов диссертации.

В первой главе обобщена имеющаяся в научной литературе последних лет информация, относящаяся к исследованиям ППАН, в том числе связанных с применением изучаемого объекта в различных областях науки и техники. Уделено внимание методам синтеза и исследования. Отмечены основные проблемы, не получившие разрешения до настоящего времени, которые определяют целесообразность дальнейшего изучения структуры, электронно-энергетического строения и свойств модифицированного ППАН.

Во второй главе содержится обзор современных методов расчета электронного строения и энергетических характеристик многоэлектронных систем, в том числе и наноструктур, представлены основные положения неэмпирического метода расчета – метода функционала плотности, используемого в представленной диссертации. Рассмотрены особенности модели молекулярного кластера, его достоинства и недостатки, проблема выбора граничных условий.

В третьей главе содержатся результаты теоретических расчетов молекулярных кластеров системы «ППАН+молекула газа», где в качестве исследуемых газов выбраны водород H_2 , фтор F_2 , кислород O_2 , углекислый газ CO_2 . Изучены механизмы взаимодействия газофазных молекул с однослойным и двухслойным ППАН, особенности электронно-энергетического строения композитов. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности использования пиролизованного полиакрилонитрила в качестве чувствительного элемента сенсорных приборов. Теоретические результаты сопоставлены с имеющимися в литературе экспериментальными данными по взаимодействию ППАН с углекислым газом.

Четвертая глава содержит результаты теоретических исследований ППАН, модифицированного атомами металлов переходных элементов (Fe, Co, Ni, Cu), их некоторыми комбинациями, в том числе и элементарными ячейками Fe или Cu, внедренными в межслоевое пространство ППАН. Диссертантом была проведена серия численных расчетов энергии связи, конфигурации и электронных спектров исследуемых композитов, которые позволили получить интересные данные об устойчивости структур, распределении электронной плотности, примесных уровнях, ширине запрещенной зоны, формировании продольных проводящих каналов. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными, полученными в сотрудничестве с научным коллективом НИТУ «МИСиС», которые в определенной степени свидетельствуют о применимости предложенной модели нанокompозитов.

В заключении кратко и четко обозначены основные результаты работы, приведены полученные выводы.

Поставленные в работе задачи решены достаточно полно на должном профессиональном уровне, цель диссертационного исследования представляется достигнутой. Основные положения работы и выводы сформулированы ясно и аргументировано. Полученные результаты обладают несомненной научной значимостью и новизной.

Диссертация и автореферат оформлены в целом в соответствии с предъявляемыми требованиями, язык и стиль изложения соответствуют литературным нормам.

Материалы диссертации были представлены на научных конференциях всероссийского и международного уровня, в т.ч. зарубежных.

Основные результаты работы опубликованы в 16-ти печатных работах, в том числе 4-х статьях в журналах, рекомендованных ВАК («Изв. вузов. Материалы электронной техники», «Изв. Юго-Западного гос. ун-та, серия Физика и химия», «J. Nano- and electronic physics»).

9. Замечания по работе

1. В диссертации очень скупо представлено физическое обоснование выбранных моделей; методы расчета, особенности численного моделирования описаны слабо.
2. Не приведены сведения о выборе исходных параметров для расчетов и о погрешностях вычислений.

3. Не уделено внимание описанию использования и применимости системы с внедренным атомом/молекулой водорода.
4. Представляется не вполне корректным употребление автором термина «парные соединения Fe и Co», а также выражения «расстояние между металлическими атомами соответствует средним параметрам кубической решетки».
5. Недостаточно ясно обосновано утверждение о реализации физической адсорбции газов.
6. Непонятно, какое отношение к данной диссертации имеет приводимая на стр. 105 фраза: «Полученные металлоуглеродные наноконпозиты могут быть использованы в качестве материалов, поглощающих электромагнитное излучение. Это заключение было дано «АО НПП «Алмаз» (г. Саратов) и представлено в Акте об использовании диссертационной работы Попковой Алены Васильевны, выполненной в НИТУ «МИСиС»...».
7. Список авторов в описании публикаций по теме диссертации, приведенном в автореферате, не соответствует ссылкам 117-130 в диссертации.
8. В автореферате обозначения на рисунках 1, 3, 6 плохо различимы, а на рисунках 2, 5, 7, 10, 12 не обозначены оси ординат.
9. В диссертации и в автореферате встречаются опечатки и неудачные выражения.

Например, в диссертации на стр. 57 неверно дана ссылка на рис.3.1.1 (следовало указать рис.3.1.3); на стр. 128 в подписи к рис.4.4.4.5 вместо кристаллической решетки меди указана кристаллическая решетка железа. В автореферате в п.4 раздела «Основные результаты и выводы» кремний неудачно отнесен к металлам: «...атомы металлов кремния, железа, ...».

10. Заключение

Диссертация Аникеева Н.А. представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для создания научных основ и физических принципов разработки новых твердотельных электронных приборов, элементов изделий нанoeлектроники на основе модифицированного пиролизованного полиакрилонитрила.

Диссертация соответствует критериям, установленным «Положением о присуждении ученых степеней», для кандидатских диссертаций.

На основании изучения диссертации «Модифицированный пиролизованный полиакрилонитрил в твердотельной электронике: особенности строения и свойств», опубликованных в печати работ по теме диссертации и с учётом вышеизложенного, следует заключить, что Аникеев Никита Андреевич достоин присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.01 – «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нано- электроника, приборы на квантовых эффектах».

Отзыв подготовлен директором-научным руководителем Центра функциональных магнитных материалов Астраханского государственного университета, доктором физико-математических наук, профессором Карпасюком

Владимиром Корнильевичем и заведующим совместной лабораторией физики конденсированного состояния и новых методов исследований в материаловедении АГУ-ИФТТ РАН, кандидатом физико-математических наук Меркуловым Денисом Иювинальевичем.

Отзыв на диссертационную работу Аникеева Н.А. обсужден и одобрен на совместном семинаре Центра функциональных магнитных материалов, кафедры общей физики, кафедры материаловедения, кафедры электротехники, электроники и автоматики физико-технического факультета Астраханского государственного университета 25 февраля 2016 года (протокол №1).


Директор-научный руководитель
Центра функциональных магнитных материалов
Астраханского государственного университета,
д.ф.-м.н., профессор

В.К.Карпасюк

Заведующий совместной лабораторией
физики конденсированного состояния
и новых методов исследований
в материаловедении АГУ-ИФТТ РАН, к.ф.-м.н.

Д.И.Меркулов

414056, Астрахань, ул. Татищева, 20а, АГУ.
Тел. (8512) 54-90-97
karpasyuk@asu.edu.ru

Подпись В.К. Карпасюка
и Д.И. Меркулова
заверено:  Лариса Ю. А. Трукина