

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Вдовиченко Артёма Юрьевича «Синтез, структура и свойства нанокompозитов на основе поли-пара-ксилилена, никеля и железа», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности **01.04.17** – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Бурное развитие в настоящее время нанотехнологий определяется главным образом наличием особых и часто уникальных свойств наноматериалов и наноструктур, сильно отличающих их от массивных объектов. По этой причине они находят все более широкое применение в различных научно-технических приложениях. К наноматериалам относятся наночастицы, нанотрубки, тонкие пленки, нановолокна, полупроводниковые гетероструктуры нанопорошки, композиционные наноматериалы и многие другие. Особое место занимают металл-полимерные нанокompозиты, состоящие из полимерной матрицы и наночастиц. Такие композиты чрезвычайно интересны и для фундаментальной науки и с точки зрения современных нанотехнологий, так как они открывают возможности комбинирования совершенно разных компонентов в одном материале. Полимерная матрица не только стабилизирует наночастицы, но и придает материалу уникальные физические свойства. Взаимодействие матрицы с наполнителем во многом определяет функциональные характеристики композита, его структурную организацию, позволяет контролировать взаимодействие между наночастицами. Металл-полимерные нанокompозиты оказываются не просто многофункциональными материалами с уникальным набором свойств, но и удобными системами для направленного регулирования различных характеристик.

Одним из наиболее перспективных направлений использования нанокompозитов, содержащих магнитные наночастицы, является изготовление структурированных носителей информации ультравысокой плотности записи и устройств для спинтроники. Очень перспективным является использование нанокompозитного материала со встроенными магнитными частицами в приложениях со спиновым вентилем.

Таким образом серьезные перспективы применения упомянутых материалов и их значимость для важных технических приложений обуславливают необходимость детального изучения их атомарного строения в связи с физическими свой-

ствами, что является важным как с **фундаментальной**, так и **прикладной** точек зрения. Для фундаментальных исследований представляет интерес выявление общих закономерностей трехмерно упорядоченной структуры этих материалов, поиск адекватных моделей для ее описания для установления связи с физическими свойствами.

Физико-химические свойства наноматериалов и наноструктур и, в конечном счете, приборов на их основе тесно связаны со структурными особенностями нанометровых объектов, обусловленных их малыми размерами, формой, влиянием поверхности, и развитием методов их исследования, среди которых высокой информативностью обладают методы просвечивающей (ПЭМ) и атомно силовой микроскопии (АСМ).

По этим причинам указанные **тема работы и объявленная цель** по установлению связи между структурой и электрическими, магнитными и оптическими свойствами тонкоплёночных нанокомпозитов на основе поли-*n*-ксилилена (ППК) и наночастиц железа и никеля, являются **очень актуальными**. Данная задача принадлежит к фундаментальной научной проблеме изучения связи между структурой и свойствами.

Выполнение настоящей работы позволило получить и впервые исследовать структуру тонкоплёночных нанокомпозитов ППК-Fe с концентрациями железа 4 и 11 об.% и показать ее связь с оптическими и транспортными свойствами, а также рассчитать оптическую ширину запрещенной зоны и длину прыжка носителей заряда. Впервые синтезировать тонкоплёночные нанокомпозиты ППК-Ni с концентрацией наполнителя от 5 до 30 об.%. Для них также была изучена структура и её изменения, происходящие при отжиге, и ее связь с магнитными, магнитотранспортными и оптическими свойствами. Была рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны и показано, что эти изученные свойства имеют перколяционную зависимость от концентрации никеля, определен порог перколяции.

Установление связи между условиями синтеза, структурой и свойствами полимерных нанокомпозитов позволяет целенаправленно влиять на структуру и размеры наночастиц, морфологию полимерной матрицы, а также магнитные, электрические и оптические свойства этих материалов. Результаты работы могут быть использованы при разработке новых приборов электроники с настраиваемыми параметрами.

Сказанное подчеркивает большую **теоретическую и практическую значимость** диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 111 страницах, содержит 50 рисунков, 18 формул и список цитируемой литературы из 164 наименований. Структура изложения включает введение, литературный обзор (глава 1), экспериментальную часть (глава 2), результаты и их обсуждение (главы 3 и 4), заключение и список литературы.

Во **введении** отражены актуальность темы, научная новизна и практическая значимость, сформулированы цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

В **первой главе** рассмотрены основные методы синтеза металл-полимерных нанокompозитов, влияющие на структуру и свойства нанокompозитов. Приведены их электрические, магнитные и оптические свойства, которые определяются как химическим составом наночастиц и матрицы, так и структурой нанокompозита: кристаллическим строением и размером наночастиц, а также надмолекулярной структурной организацией полимерной матрицы, определяющей пространственное распределение наночастиц.

Во **второй (экспериментальной) главе** приведено описание процесса синтеза тонко- плёночных нанокompозитов ППК-Ni и ППК-Fe методом газофазной полимеризации на поверхности. В основе схемы синтеза лежит метод Горхема, заключающийся в вакуумной сублимации и пиролизном разложении исходного прекурсора – [2,2] *n*-циклофана на высокорекреационноспособный мономер – параксилилен. Описаны также основные экспериментальные методы исследования структуры нанокompозитов, такие как: атомно-силовая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ при больших углах, рентгеновская спектроскопия поглощения в ближней области XANES и EXAFS, методы измерений электрофизических и магнитных свойств, оптическая спектроскопия.

**Третья и четвертая главы** представляют оригинальные результаты исследований диссертанта.

В диссертационной работе получен ряд **важных с научной точки зрения результатов**.

1. Осуществлен синтез тонких пленок полимерных нанокомпозитов ППК-Fe, содержащих наночастицы размером 4-6 нм. Показано, что железо находится в гидрокисленном состоянии  $Fe^{3+} O(OH)$  со структурой, близкой к ферроксигиту –  $\delta-FeO(OH)$ . Определена оптическая ширина запрещенной зоны в нанокомпозитах ППК-Fe, которая изменяется от 4,2 для образца с 4 об.% Fe до 2,9 эВ для образца с 11 об.% Fe. Показано, что транспорт носителей заряда осуществляется по прыжковому механизму, и, что композиты проявляют магниторезистивный эффект, который меняет знак от положительного к отрицательному при увеличении внешнего магнитного поля.

2. Осуществлен синтез нанокомпозитов ППК-Ni. Определена их структура и морфология, оценены размеры наночастиц Ni и расстояния между ними, установлена кристаллическая структура как самого Ni, так и нанокомпозита ППК-Ni в зависимости от концентрации наполнителя. До и вблизи порога перколяции наночастицы распределены по композиту неравномерно, они локализованы между полимерными глобулами, а при высоких концентрациях наполнителя частицы распределены по матрице однородно. Состояние никеля также изменяется – от  $Ni^{2+}$  в оксиде никеля при концентрациях ниже порога протекания, до металлического  $Ni^0$  в ГПУ решётке вблизи порога протекания и  $Ni^0$  в ГЦК решетке при высоких концентрациях. Размер наночастиц находится в пределах от 4 нм при концентрациях ниже порога перколяции до 9 нм – при 30 об.% Ni. Предложены модели строения композита и определен порог перколяции нанокомпозитов равный 9 об.% Ni.

3. Показано, что зависимость электрических, магнитных и оптических характеристик нанокомпозитов ППК-Ni от концентрации наполнителя определяется квантоворазмерными эффектами и перколяционной моделью. При содержании Ni ниже 9% композиты имеют активационный тип проводимости, оптическую ширину запрещенной зоны 4,8-4,6 эВ, а при концентрации выше 9% – запрещенная зона отсутствует, образцы имеют металлический тип проводимости и происходит резкое увеличение ферро- и парамагнитных свойств, а уже при 15 об.% композит сохраняет ферромагнитное упорядочение даже при комнатной температуре.

4. Композиты ППК-Ni проявляют отрицательный магниторезистивный эффект. После термообработки величина магнетосопротивления в сильных полях увеличивается на порядок, а в слабых полях становится положительной.

Представленные в диссертационной работе результаты являются **вполне обоснованными, достоверными и надежными**, поскольку получены с использованием комплексов современных методов структурного исследования, выпол-

нены на современном оборудовании, сопровождались разносторонним анализом результатов и сопоставлением с известными литературными и экспериментальными данными.

Изложенные результаты диссертационной работы соответствуют специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества, основой которой являются атомно-молекулярная структура химических частиц и веществ, механизмы химического превращения, молекулярная, энергетическая, химическая и спиновая динамика элементарных процессов, физика и физические теории химических реакций и экспериментальные методы исследования химической структуры и динамики химических превращений. Выполненные исследования синтеза, структуры и свойств нанокompозитов на основе поли-пара-ксилилена, никеля и железа являются актуальными и представляют интерес для научного направления - индустрия наносистем и материалов.

**Есть несколько замечаний.**

1. В работе достаточно грамотно дается физическая интерпретация наблюдаемых результатов. В то же время следовало бы более подробно и обоснованно описать применение именно подходов Гауца при определении ширины запрещенной зоны и модели Джоншора при описании частотной зависимости проводимости, поскольку они играют определяющую роль при объяснении наблюдаемых физических свойств.
2. Работа является экспериментальной, и очень важно иметь представление об экспериментальной точности и ее анализе. В то же время нигде за редким исключением (см. табл. 4.1 на стр. 69) точность определения измеряемых или вычисляемых величин не указана.
4. Хотя в целом диссертация хорошо оформлена и грамотно структурирована (представлен очень хороший обзор литературы и методов), к сожалению, есть замечания по оформлению. Есть опечатки и неудачные выражения. Например: неудачное обозначение оси "x" на рисунке 1.6. Там вместо плотности состояний следовало бы указать "форма материала" . На Стр. 52 написано " .... рассеяния плоских и искривленных электронных волн". А надо бы: "...плоских и сферических электронных волн...." Другие не принято использовать. Почему-то все формулы в Главе 3 обозначены как 4.xxx, хотя рисунки идут с номером 3... На стр. 82 в Главе 4 появилась ссылка на рис. с номером 5.a (?), который не удалось найти и пришлось догадываться, где он. Формула 4.1 по словам автора позволяет определить толщину полимерной оболочки, хотя из формулы следует, что это безразмерная величина.

Сказанные выше замечания нисколько не снижают общий высокий научный уровень проведенного исследования. Основные научные результаты работы изложены в 3 статьях, опубликованных в журналах, включенных ВАК РФ в Перечень ведущих рецензируемых научных изданий для публикации результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук и доложены на 8 российских и 9 международных конференциях. Автореферат, так же как и статьи, адекватно отражают содержание диссертации.

Учитывая вышесказанное, следует утверждать, что диссертационная работа «Синтез, структура и свойства нанокompозитов на основе поли-пара-ксилилена, никеля и железа», отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Вдовиченко Артём Юрьевич заслуживает искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

**Официальный оппонент:**

Заведующий отделом электронной кристаллографии Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук" (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН)

д.ф.-м.н.

Шифр специальности: 01.04.18

Тел.: 8(499) 135-10-20

E-mail: [avilovanatoly@mail.ru](mailto:avilovanatoly@mail.ru)

119333, Москва, Ленинский проспект, 59

Подпись Авилова А.С. заверяю:  
Ученый секретарь ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН  
к.ф.-м.н.

Авилов Анатолий Сергеевич

12 марта 2020 г



 Дадинова Л.А.