

**ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**  
на диссертацию Корусенко Петра Михайловича

«СТРУКТУРА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ  
НАНОТРУБОК, ПОДВЕРГНУТЫХ ОБЛУЧЕНИЮ ИМПУЛЬСНЫМ ИОННЫМ  
ПУЧКОМ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ»,  
представленную на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук  
по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Азотсодержащие многостенные углеродные нанотрубки (N-МУНТ) являются объектом интенсивных исследований благодаря их уникальной электронной структуре, электрическим и механическим свойствам. При этом, для достижения определенных свойств требуется их модификация, которая может быть достигнута с использованием различных видов физико-химических методов воздействия. Одним из перспективных методов модифицирования материалов является применение интенсивных импульсных ионных пучков. Следует отметить, что импульсный ионный пучок успешно применяется для модифицирования металлических и металлокерамических систем. При этом относительно мало информации о влиянии такого воздействия на особенности морфологии и структуры углеродных материалов и полностью отсутствуют данные, связанные с исследованием особенностей изменения структуры и электронного строения МУНТ и N-МУНТ. В связи с этим, тема диссертационной работы Корусенко П.М., посвященной комплексному экспериментальному исследованию структуры азотсодержащих углеродных нанотрубок, облученных импульсным ионным пучком высокой удельной мощности, является актуальной.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка сокращений и списка литературы из 197 наименований. Работа изложена на 168 страницах, содержит 62 рисунка и 11 таблиц.

Во введении диссертации обоснована актуальность темы и степень ее разработанности, определены цель и задачи исследования. Сформулирована научная новизна и обоснована достоверность полученных результатов, представлена теоретическая и практическая значимость работы, описаны методы диссертационного исследования, приведены положения, выносимые на защиту, а также описан личный вклад автора и сведения об апробации работы.

В первой главе приведен литературный обзор, посвященный исследованию структуры и электронного строения МУНТ и N-МУНТ, модифицированных с использованием термической и плазменной обработки, озонирования, а также с применением непрерывных и импульсных потоков энергии (фотонов, электронов, ионов). В качестве методов анализа, позволяющих зафиксировать изменения структуры МУНТ и N-МУНТ, в литературном обзоре приводятся рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС/XPS) и рентгеновская спектроскопия поглощения (XANES).

Во второй главе диссертационной работы подробно описаны условия синтеза и модифицирования N-МУНТ, а также методы анализа исследуемых образцов (ПЭМ, СЭМ и КРС), методики получения и обработки данных РФЭС, XANES. В данной главе описана процедура определения плотности слоев N-МУНТ и приведены данные по расчету проективного пробега протонов и ионов для углеродных нанотрубок. Дается оценка температур нагрева поверхностной области слоя N-МУНТ, возникающих при облучении импульсным ионным пучком с различными режимами воздействия.

В третьей главе представлены результаты анализа морфологии, структуры и химического состояния атомов углерода, азота, железа в N-МУНТ, облученных импульсным ионным пучком.

Показывается, что десятикратное облучение N-МУНТ с плотностью энергии  $0.5 \text{ Дж/см}^2$  приводит к существенному повышению дефектности внешних стенок углеродных нанотрубок, что, в частности, связано с формированием трех новых структур: тонких МУНТ со средним внешним диаметром 2-7 нм, образований, состоящих из инкапсулированных кластеров железа в графитовой оболочке, а также луковично-подобного углерода со средним размером  $\sim 5$  нм. Формирование первых двух структур обусловлено перераспределением железа из вершин нанотрубок на их внешние стенки и наличием дефектных состояний углерода на поверхности N-МУНТ.

С использованием рентгеноэлектронных методов проводится исследование химического состояния атомов азота в N-МУНТ, подвергнутых облучению импульсным ионным пучком при различной плотности энергии воздействия. По результатам данных исследований выявляются закономерности перестройки пиридиновых и пиррольных азотных включений в графитоподобное/замещающее состояние в стенках N-МУНТ, а также разрушения конфигураций азота в углеродных нанотрубках в зависимости от плотности энергии облучения. Кроме этого обнаруживается присутствие молекулярного азота, встроенного меж стенок N-МУНТ и в их пустотах, об этом свидетельствует различие в энергии связи  $N_2$ .

Показывается изменение концентрации и химического состояния железа (катализатора роста N-МУНТ) в образцах углеродных нанотрубок после импульсного ионного воздействия. Устанавливается, что облучение с плотностью энергии  $0.5-1.5 \text{ Дж/см}^2$  приводит к нагреву, плавлению, кипению железа и его перераспределению из вершин N-МУНТ на их внешние стенки. Исследуются особенности изменения химического состояния железа при импульсно-пучковом воздействии. Обнаруживается восстановление оксидированного железа, изначально присутствующего на внешних стенках нанотрубок при облучении импульсным пучком с  $0.5$  до  $1.5 \text{ Дж/см}^2$ , связанное, в частности, с участием дефектного углерода на поверхностях N-МУНТ.

Достоверность полученных результатов основана на применении хорошо апробированных аналитических методов исследований, согласии результатов, полученных различными методами и воспроизводимостью результатов при неоднократном повторении измерений.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации не вызывает сомнения.

К содержанию диссертационной работы имеются несколько замечаний:

1. В обосновании актуальности исследования указано, что электронная структура, электрические и механические свойства МУНТ зависят от дефектов и наличия в их структуре атомов азота. В диссертации получен очень большой массив экспериментальных данных по влиянию импульсных ионных пучков различной мощности на электронную структуру и химические связи всех элементов, входящих в структуру исследуемого объекта. Считаю важным оценить, как произведенная модификация могла бы повлиять на электрические и механические свойства N-МУНТ. В диссертации этого не сделано.

2. Длина пробега ионов углерода и протонов в массиве углеродных нанотрубок является важным параметром для анализа воздействия на структуру N-МУНТ. Для расчета пробега ионов и протонов в массиве многостенных углеродных нанотрубок (Глава 2, стр. 65) использовалась средняя плотность углерода, полученная из весовых измерений. Полученная величина средней плотности существенно меньше плотности графита, что связано как с полостями труб, так и с не плотной упаковкой труб. Учитывая, что пучки ионов направлялись параллельно оси нанотрубок, можно предположить, что существуют пространственные области, в которых пробег ионов может быть как меньше, так и больше расчетного. Анализ возможного влияния этого обстоятельства в диссертации не проведен.

3. Считаю, что оценка температуры нагрева МУНТ за счет импульсного ионного пучка (стр. 67) с использованием литературных данных по лазерному нагреву, при соответствующем уровне потока энергии, недостаточно корректна вследствие сильного отличия длительности пучков, 120 нс и 6 нс, соответственно.

4. Непонятны причина и возможный источник возрастания содержания кислорода после облучения однократными импульсами при минимальной энергии ионного пучка (стр. 76).

5. В диссертации не указан уровень давления и состав атмосферы, при котором производилось облучение.

6. Сокращение «РС» на Рис. 2.1 не расшифровано ни в тексте, ни в списке обозначений.

Указанные замечания не влияют на оценку диссертационной работы Петра Михайловича Корусенко. Полученные в диссертации результаты обладают несомненной новизной и дают вклад в развитие физики конденсированного состояния. Результаты исследования прошли необходимую апробацию на всероссийских научных конференциях, семинарах, школах. Основные результаты диссертационного исследования отражены в 19 работах, в том числе в 11 статьях в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук. Публикации по теме диссертации полностью раскрывают положения, выносимые на защиту. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа Корусенко П.М. «Структура азотсодержащих многостенных углеродных нанотрубок, подвергнутых облучению импульсным ионным пучком наносекундной длительности» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, соответствующую п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Корусенко Петр Михайлович, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент

Заведующий лабораторией разреженных газов  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки ИТ СО РАН,  
доктор физико-математических наук  
(01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы),  
старший научный сотрудник

Новопашин Сергей Андреевич

28.11.2017

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
адрес: 634055, г. Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, 1;  
телефон: +7 (383) 330-70-50;  
E-mail: [aleks@itp.nsc.ru](mailto:aleks@itp.nsc.ru); адрес сайта: <http://www.itp.nsc.ru>

Подпись Новопашина Сергея Андреевича удостоверяю:

Ученый секретарь ИТ СО РАН  
кандидат физико-математических наук



Макаров Максим Сергеевич