

## СВЕДЕНИЯ О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационный совет Д 212.267.07, созданный на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», извещает о результатах состоявшейся 21 декабря 2017 года публичной защиты диссертации Корусенко Петра Михайловича «Структура азотсодержащих многостенных углеродных нанотрубок, подвергнутых облучению импульсным ионным пучком наносекундной длительности» по специальности 01.04.07– Физика конденсированного состояния на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Присутствовали 17 из 24 членов диссертационного совета, из них 8 докторов наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния:

1. Багров В. Г., председатель диссертационного совета	д-р физ.-мат. наук	01.04.02
2. Ивонин И. В., заместитель председателя диссертационного совета	д-р физ.-мат. наук	01.04.10
3. Киреева И. В., ученый секретарь диссертационного совета	д-р физ.-мат. наук	01.04.07
4. Бордовицын В. А.	д-р физ.-мат. наук	01.04.02
5. Брудный В. Н.	д-р физ.-мат. наук	01.04.10
6. Бухбиндер И. Л.	д-р физ.-мат. наук	01.04.02
7. Давыдов В. Н.	д-р физ.-мат. наук	01.04.10
8. Дударев Е. Ф.	д-р физ.-мат. наук	01.04.07
9. Коротаев А. Д.	д-р физ.-мат. наук	01.04.07
10. Ляхович С. Л.	д-р физ.-мат. наук	01.04.02
11. Мельникова Н. В.	д-р физ.-мат. наук	01.04.07
12. Потехаев А. И.	д-р физ.-мат. наук	01.04.07
13. Старенченко В. А.	д-р физ.-мат. наук	01.04.07
14. Тюменцев А. Н.	д-р физ.-мат. наук	01.04.07
15. Чумляков Ю. И.	д-р физ.-мат. наук	01.04.07
16. Шаповалов А. В.	д-р физ.-мат. наук	01.04.02
17. Шарапов А. А.	д-р физ.-мат. наук	01.04.02

**Заседание провел председатель диссертационного совета, доктор физико-математических наук, профессор Багров Владислав Гаврилович.**

По результатам защиты диссертации тайным голосованием (результаты голосования: за присуждение ученой степени – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – нет) диссертационный совет принял решение присудить П. М. Корусенко ученую степень кандидата физико-математических наук.

**Заключение диссертационного совета Д 212.267.07**  
**на базе федерального государственного автономного образовательного**  
**учреждения высшего образования**  
**«Национальный исследовательский Томский государственный университет»**  
**Министерства образования и науки Российской Федерации**  
**по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**  
аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 21.12.2017, № 77

О присуждении **Корусенко Петру Михайловичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация **«Структура азотсодержащих многостенных углеродных нанотрубок, подвергнутых облучению импульсным ионным пучком наносекундной длительности»** по специальности **01.04.07** – Физика конденсированного состояния, принята к защите 09.10.2017, протокол № 68, диссертационным советом Д 212.267.07 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, приказ о создании диссертационного совета № 105/нк от 11.04.2012).

Соискатель **Корусенко Петр Михайлович**, 1987 года рождения.

В 2009 году соискатель окончил государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского».

В 2012 году соискатель очно окончил аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук.

Работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур (в период выполнения диссертации работал в должности младшего научного сотрудника комплексного научно-

исследовательского отдела региональных проблем) в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Омском научном центре Сибирского отделения Российской академии наук Федерального агентства научных организаций

Диссертация выполнена в комплексном научно-исследовательском отделе региональных проблем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Омском научном центре Сибирского отделения Российской академии наук Федерального агентства научных организаций.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, **Болотов Валерий Викторович**, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория физики наноматериалов и гетероструктур, заведующий лабораторией (до проведения внутренней реструктуризации – комплексный научно-исследовательский отдел региональных проблем, главный научный сотрудник).

Официальные оппоненты:

**Новопашин Сергей Андреевич**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория разреженных газов, заведующий лабораторией

**Пономарев Александр Николаевич**, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория физики нелинейных сред, научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук**, г. Новосибирск, в своём положительном отзыве, подписанном **Окотрубом Александром Владимировичем** (доктор физико-математических наук, профессор, отдел химии функциональных материалов, заведующий отделом) указала, что азотсодержащие многостенные

углеродные нанотрубки (N-МУНТ) являются объектом интенсивных исследований. Получение N-МУНТ, содержащих атомы азота в определенных химических состояниях, является актуальной на сегодняшний день проблемой. Одним из способов направленного изменения морфологии, структуры и электронного строения углеродных нанотрубок и, следовательно, свойств N-МУНТ является их модифицирование посредством различных видов физико-химического воздействия, в частности, импульсными потоками энергии (электронами и фотонами). Перспективным методом модифицирования материалов является применение интенсивных импульсных ионных пучков. Информации о влиянии такого воздействия на особенности морфологии и структуры углеродных материалов очень немного и полностью отсутствуют данные об изменениях структуры и электронного строения МУНТ и N-МУНТ при облучении высокоэнергетическими ионами углерода. В связи с этим тема диссертационной работы Корусенко П. М. является весьма актуальной и имеющей значение для развития физики конденсированного состояния. В диссертационной работе показано, что десятикратное облучение N-МУНТ с плотностью энергии  $0.5 \text{ Дж/см}^2$  приводит к значительному увеличению дефектности поверхностных слоев углеродных нанотрубок. Повышение дефектности N-МУНТ связано, в частности, с радиационно-стимулированным формированием новых структур: тонких МУНТ, образований, состоящих из инкапсулированных кластеров железа в графитовой оболочке, а также луковично-подобного углерода. Автором проведено исследование химического состояния атомов азота в N-МУНТ, обработанных импульсным ионным пучком с разной дозой и плотностью энергии; установлены закономерности уменьшения относительного содержания пиридинового и пиррольного азота относительно трехкоординированного при увеличении плотности энергии облучения; выявлено, что облучение с плотностью энергии  $0.5\text{--}1.5 \text{ Дж/см}^2$  приводит к перераспределению железа из вершин N-МУНТ на их внешние стенки, а также к его восстановлению до металлического состояния. Результаты работы могут быть использованы в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН и в лаборатории новых материалов и перспективных технологий Сибирского

физико-технического института имени академика В.Д. Кузнецова Томского государственного университета для моделирования и прогнозирования свойств исходных и модифицированных углеродных нанотрубок, а также при разработке новых функциональных наноструктурированных материалов, в частности, анодных материалов литий-ионных батарей, чувствительных матриц газовых сенсоров, полевых эмиттеров электронов.

Соискатель имеет 42 опубликованные работы, в том числе по теме диссертации – 19 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 11 (из них 5 статей в зарубежных научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 5 статей в ведущем профильном российском журнале, переводная версия которого индексируется Web of Science), в сборниках материалов всероссийских научных конференций – 8. Общий объем публикаций – 4,9 п.л., авторский вклад – 2,25 п.л.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации, опубликованные 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:

1. Болотов В. В. Влияние импульсного ионного облучения на электронную структуру многостенных углеродных нанотрубок / В. В. Болотов, **П. М. Корусенко**, С. Н. Несов, С. Н. Поворознюк // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, вып. 4. – С. 802–805. – 0,31 / 0,17 п.л.

*в переводной версии журнала:*

Bolotov V. V. Effect of pulsed ion irradiation on the electronic structure of multi-walled carbon nanotubes / V. V. Bolotov, **P. M. Korusenko**, S. N. Nesov, S. N. Povoroznyuk // Physics of the Solid State. – 2014. – Vol. 56, № 4. – P. 835–838. – DOI: 10.1134/S1063783414040052 (*Web of Science*)

2. Bolotov V. V. The origin of changes of the electronic structure of oriented multi-walled carbon nanotubes under the influence of pulsed ion radiation / V. V. Bolotov, **P. M. Korusenko**, S. N. Nesov, S. N. Povoroznyuk, E. V. Knyazev // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2014. – Vol. 337. – P. 1–6. – DOI: 10.1016/j.nimb.2014.07.014. – 0,37 / 0,2 п.л. (*Web of Science*)

3. **Korusenko P. M.** Changes of the electronic structure of the atoms of nitrogen in nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes under the influence of pulsed ion radiation / P. M. Korusenko, V. V. Bolotov, S. N. Nesov, S. N. Povoroznyuk, I. P. Khailov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2015. – Vol. 358. – P. 131–135. – DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.06.009>. – 0,37 / 0,27 п.л. (*Web of Science*)

4. **Korusenko P. M.** Formation of tin-tin oxide core-shell nanoparticles in the composite  $\text{SnO}_{2-x}$ /nitrogen-doped carbon nanotubes by pulsed ion beam irradiation / P. M. Korusenko, S. N. Nesov, V. V. Bolotov, S. N. Povoroznyuk, A. I. Pushkarev, K. E. Ivlev, D. A. Smirnov // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2017. – Vol. 394. – P. 37–43. – DOI: 10.1016/j.nimb.2016.12.037 (available online 30 December 2016). – 0,5 / 0,3 п.л. (*Web of Science*)

На автореферат поступило 5 положительных отзывов. Отзывы предоставили: 1. **А. И. Пушкарев**, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры Высоковольтной электрофизики и сильноточной электроники Национального исследовательского Томского политехнического университета, *без замечаний*. 2. **В. Г. Кеслер**, канд. физ.-мат. наук, доц., старший научный сотрудник лаборатории физических основ интегральной микрофотоэлектроники Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, г. Новосибирск, *без замечаний*. 3. **С. О. Чолах**, д-р физ.-мат. наук, проф., профессор кафедры электрофизики Уральского федерального университета имени Первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, и **И. С. Жидков**, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры электрофизики Уральского федерального университета имени Первого Президента России Б. Н. Ельцина,

г. Екатеринбург, *с замечаниями*: не указано, из каких принципов выбирались ионы, которыми облучаются N-МУНТ; также представляет интерес влияние состава ионного пучка на закономерности дефектообразования; текст автореферата несвободен от неудачных формулировок, например, флюенс имплантации называется дозой. 4. **Г. А. Вершинин**, канд. физ.-мат. наук, доц., профессор кафедры прикладной и медицинской физики Омского государственного университета им. Ф.М. Достоевского, *с замечаниями*: в автореферате отсутствует обсуждение вопроса о том, каким образом установленные закономерности изменения микроскопических свойств углеродных нанотрубок при воздействии импульсными ионными пучками могут повлиять на макроскопические характеристики изделий на основе N-МУНТ; в тексте автореферата встречаются некорректные предложения типа: «... в исходных N-МУНТ и в облученных импульсным ионным пучком методами РФЭС, XANES, в том числе ...»; «...ионное воздействие приводит к изменениям, вызывающим снижение плотности ...». 5. **А. Н. Шмаков**, д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории структурных методов исследования Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, *с замечаниями*: на Рис. 6 не приведены данные о межплоскостных расстояниях в N-УНТ до и после облучения; на Рис. 8 не указаны оценки точности полученных значений; в тексте автореферата не объяснены механизмы окисления N-УНТ при облучении импульсным ионным пучком.

В отзывах отмечается, что синтез графитоподобных углеродных наноматериалов является интенсивно развивающимся направлением нанотехнологии. Актуальность исследования углеродных наноматериалов обусловлена высоким потенциалом их практического применения в нанoeлектронике, катализе, создании новых композитных материалов, газовых и биологических сенсоров и т.д. В диссертационном исследовании П. М. Корусенко с использованием современного аналитического оборудования выполнена работа на слоях N-МУНТ, облученных импульсным ионным пучком в интервале плотностей энергий 0.5–1.5 Дж/см<sup>2</sup>, получены данные о влиянии импульсного ионного пучка на дефектную структуру азотсодержащих углеродных нанотрубок, на преобладание определенных видов

азотных дефектов, а также на перераспределение железа в поверхностных слоях N-МУНТ. Результаты проведенного исследования вносят вклад в понимание закономерностей изменения морфологии, дефектной структуры, электронного состояния атомов углерода и примесей в N-МУНТ при воздействии интенсивных импульсных ионных пучков. Данные о том, что даже при однократном облучении пучком ионов с энергией  $0.5 \text{ Дж/см}^2$  в N-УНТ резко снижается содержание пиридиновой и пиррольной форм азота, могут быть использованы для разработки методов очистки получаемых различными способами N-УНТ от пиридиновых и пиррольных групп.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что **С. А. Новопашин** является известным специалистом в области синтеза, модифицирования и исследования углеродных наноструктурированных материалов, в частности, материалов на основе углеродных нанотрубок; **А. Н. Пономарев** является высококвалифицированным специалистом в области теории конденсированного состояния, связанной с моделированием и прогнозированием свойств углеродных нанотрубок; в **Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН** работают квалифицированные специалисты, известные своими достижениями в области физики конденсированного состояния, химии твердого тела и, в частности, в области получения и исследования материалов на основе углеродных нанотрубок.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

*разработан* способ импульсно-пучкового модифицирования структуры азотсодержащих углеродных нанотрубок путем облучения высокоэнергетическими ионами углерода и протонами;

*предложены* механизмы перестройки углерода и примесных атомов азота, железа в структуре N-МУНТ, обусловленные термическим воздействием импульсного ионного пучка;

*доказано*, что применение импульсного ионного пучка наносекундной длительности является эффективным инструментом для изменения химического состояния поверхности и дефектной структуры углеродных нанотрубок.



**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

*доказано*, что десятикратное воздействие импульсным ионным пучком с длительностью 120 нс, удельной энергией  $0.5 \text{ Дж/см}^2$  приводит к формированию на внешних стенках N-МУНТ новых структурных образований из луковично-подобного углерода, инкапсулированных кластеров железа в графитовой оболочке и тонких МУНТ; перестройка атомов азота в стенках азотсодержащих углеродных нанотрубок из конфигурации пиридина и пиррола в графитоподобную конфигурацию происходит при облучении с плотностью энергии  $0.5 \text{ Дж/см}^2$ , а разрушения азотных включений – при облучении с плотностью энергии  $1\text{--}1.5 \text{ Дж/см}^2$ ; увеличение концентрации железа при облучении с плотностью энергии  $0.5 \text{ Дж/см}^2$  связано с удалением железа из вершин углеродных нанотрубок и его осаждением на внешние стенки N-МУНТ;

*применительно к проблематике диссертации результативно использованы* импульсный ионный пучок наносекундной длительности для изменения структуры азотсодержащих углеродных нанотрубок и современные методы исследования структуры, элементного состава и химического состояния атомов углеродных нанотрубок – рентгенофотоэлектронная спектроскопия и рентгеновская спектроскопия поглощения, реализованные на российско-германском канале накопительного кольца синхротрона третьего поколения, просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света;

*изложены* результаты исследования влияния импульсно-пучкового воздействия при различных параметрах облучения на закономерности изменения морфологии, дефектной структуры, химического состояния атомов углерода и примесей в N-МУНТ и приведены аргументы, свидетельствующие о термической природе данных изменений;

*раскрыты* причины перестройки в стенках N-МУНТ азота из конфигурации пиррола и пиридина в графитоподобную конфигурацию и увеличения концентрации железа на внешних поверхностях углеродных нанотрубок при облучении с плотностью энергии  $0.5 \text{ Дж/см}^2$ ;

*изучены* условия образования (удельная энергия, кратность воздействия) на поверхностях N-МУНТ тонких углеродных нанотрубок и структур, состоящих из инкапсулированных кластеров железа в графитовой оболочке.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

*определены* параметры импульсно-пучкового воздействия, позволяющие целенаправленно изменять дефектность поверхностных слоев N-MУНТ за счет снижения или повышения степени порядка графеновых слоев углеродных нанотрубок, направленно влиять на состав и структуру азотных дефектов, осуществлять перераспределение железа из вершин на боковые поверхности углеродных нанотрубок и изменять его химическое состояние, следовательно, влиять в нужном направлении на функциональные характеристики N-MУНТ;

*представлены* рекомендации по направлениям использования модифицированных импульсным ионным пучком N-MУНТ.

**Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования.** Полученные результаты могут быть использованы в научных и образовательных учреждениях, в которых ведутся исследования по сходной тематике: в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), Национальном исследовательском Томском государственном университете, Национальном исследовательском Томском политехническом университете, Санкт-Петербургском государственном университете, Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), Уральском федеральном университете имени первого Президента Российской Федерации Б. Н. Ельцина (г. Екатеринбург), Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

*экспериментальные результаты* получены на сертифицированном оборудовании Омского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук, Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова и Берлинского центра материалов и энергии им. Гельмгольца (Германия); *показана* воспроизводимость результатов исследования;

*идея базируется* на анализе практики применения импульсных потоков энергии и фундаментальных представлениях об их влиянии на структуру наноматериалов;

*использовано* сопоставление авторских результатов с полученными ранее экспериментальными и теоретическими данными других авторов по рассматриваемой тематике;

*установлено* качественное согласие авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках.

**Научная новизна** работы заключается в том, что в диссертационном исследовании впервые проведено комплексное исследование морфологии, структуры, химического состава и электронного состояния атомов углерода, азота и железа N-МУНТ, облученных импульсным ионным пучком наносекундной длительности. Показано, что однократное облучение N-МУНТ с плотностью энергии  $0.5 \text{ Дж/см}^2$ , напряжением 250 кВ, длительностью импульса 120 нс приводит к перестройке атомов азота из конфигурации пиридина и пиррола в графитоподобную конфигурацию, а также к их частичному удалению с переходом в молекулярное состояние. При этом увеличение плотности энергии до  $1.5 \text{ Дж/см}^2$  способствует разрушению азотных дефектов в стенках N-МУНТ. Впервые показано, что десятикратное воздействие импульсным ионным пучком с плотностью энергии  $0.5 \text{ Дж/см}^2$  влечёт за собой существенное увеличение дефектности N-МУНТ, связанное, в частности, с формированием образований, состоящих из инкапсулированных кластеров железа в графитовой оболочке, луковично-подобного углерода и тонких нанотрубок с внешним диаметром 2–7 нм. Установлено, что повышение плотности энергии импульсного пучка от 0.5 до 1–1.5  $\text{Дж/см}^2$  приводит к снижению дефектности структуры N-МУНТ, что объясняется увеличением доли атомов углерода в  $sp^2$ -конфигурации и снижением концентрации атомов азота и кислорода вследствие термического воздействия импульсного ионного пучка. Показано, что импульсное воздействие ионным пучком при плотности энергии  $0.5 \text{ Дж/см}^2$  приводит к карботермическому восстановлению оксидов железа до металлического состояния, а повышение плотности энергии от 0.5 до 1.5  $\text{Дж/см}^2$  сопровождается снижением концентрации железа в поверхностных слоях исследуемых образцов.

**Личный вклад соискателя состоит в:** непосредственном участии в постановке цели, задач исследования, планировании и выполнении основного объема экспериментальных исследований, анализе и обсуждении результатов экспериментов, формулировке выводов, подготовке научных публикаций по теме диссертации. Основные результаты, изложенные в диссертации, получены автором лично, в том числе экспериментальные данные с использованием синхротронного излучения в Берлинском центре материалов и энергии им. Гельмгольца.

Диссертация отвечает критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней для диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, и, в соответствии с пунктом 9 Положения о присуждении ученых степеней, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, направленной на выявление особенностей изменения химического состояния атомов углерода, азота, железа и дефектной структуры, азотсодержащих углеродных нанотрубок, подвергнутых импульсному ионному воздействию, имеющей значение для развития физики конденсированного состояния.

На заседании 21.12.2017 диссертационный совет принял решение присудить **Корусенко П. М.** ученую степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 8 докторов наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 17, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель

диссертационного совета

Ученый секретарь

диссертационного совета

21.12.2017



Багров Владислав Гавриилович

Киреева Ирина Васильевна