

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ана Владимира Вилорьевича на тему: «Закономерности получения наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) и материалов на их основе для триботехники и фотовольтаики, представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология)

### **1. Структура диссертационной работы, автореферат**

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, заключения, трех приложений. В главах 3, 4, 5, 6 представлены экспериментальные результаты. Библиография включает 180 наименований литературных источников. Более половины цитируемых источников опубликовано за последние 15 лет в виде англоязычных статей в журналах, входящих в базы данных WoS и Scopus. Общий объем докторской диссертации составляет 303 страницы. **В диссертации лаконично сформулирована цель, сформулированные задачи соответствуют названию диссертации, следуют из поставленной цели. Задачи решены при выполнении экспериментов и их обсуждении. Выводы диссертации соответствуют цели и задачам работы.** Автореферат отражает содержание диссертации. По теме диссертации опубликовано 28 статей в журналах. 20 статьей опубликовано в журналах из баз данных WoS, Scopus. Имеется 3 патента. Результаты исследований, представленных в диссертации, докладывались на 7 международных конференциях. Диссертационная работа и автореферат аккуратно оформлены.

### **2. Актуальность темы диссертации**

Рациональное и эффективное использование материальных и энергетических ресурсов относится к приоритетным направлениям научно-технического развития Российской Федерации. Халькогениды, оксиды переходных металлов обладают комплексом ценных для практики свойств, что определяет актуальность их дальнейших исследований.

В современном материаловедении активно ведутся разработки методов

получения порошков оксидов, халькогенидов переходных металлов и композиционных материалов на их основе. Увеличение физико-химических параметров материалов (температура спекания, каталитическая активность, селективность) может быть достигнуто созданием в структуре материалов наноразмерных фрагментов. Особо ценным преимуществом таких материалов будет являться сочетание наноразмерности частиц с их химической инертностью в условиях эксплуатации материалов.

В рецензируемой диссертационной работе изучаются такие соединения, как оксид цинка, халькогениды меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама, а также композиционные трибологические и гетероструктурные полупроводниковые материалы на их основе. Материалы уже используются в качестве твердотельных компонентов смазок и перспективны для применения в таких областях, как электроника, оптика, солнечная энергетика, катализ. Актуальным является дальнейшее развитие методов синтеза материалов с улучшенными характеристиками, изучение свойств материалов, позволяющее прогнозировать их потенциальное применение. Получение материалов с наноразмерными частицами - один из возможных эффективных путей придания им комплекса необходимых свойств. Особо значимым является возможность получения опытных партий наноразмерных материалов и их применение в товарных продуктах.

Тема диссертации является актуальной как для получения новых фундаментальных знаний, так и для решения практических задач.

### **3. Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Экспериментальные результаты диссертации, изложенные в третьей, четвертой, пятой, шестой главах, являются новыми. Диссертация логически построена, в 3-5 главах рассматривается синтез материалов методом СВС, в 4-й и 5-й главах изучаются триботехнические свойства материалов, в 6-й главе исследуются композиционные и полупроводниковое гетеропереходные материалы.

Новизна исследований в третьей главе состоит в получении методом СВС сульфидов молибдена, вольфрама, меди, цинка и олова при взаимодействии наноразмерных порошков металлов и серы. Дисульфиды молибдена и вольфрама после СВС образованы наноразмерными слоями толщиной 20-30 нм. Предложен механизм протекания СВС, подтвержденный фоторегистрацией. Образование наноразмерных слоев связано с особенностями СВС процесса с взаимодействием преимущественно паров  $S_2$  с дефектными наночастицами металлов, быстрым нагревом реакционной смеси и её охлаждением после протекания температурного фронта. Повышенное содержание в исходной шихте серы по сравнению со стехиометрическим составом приводит к увеличению выхода дисульфида вольфрама до 96-98 мол. %  $WS_2$ . Получение СВС  $ZnS$  из нанодисперсного порошка цинка также приводит к образованию нанослоистых частиц  $ZnS$ . Образуются  $ZnS$  с гексагональной структурой, а также  $ZnS$  с кубической структурой.

Электроискровой синтез оксида цинка в присутствии нанодисперсного  $ZnS$  с гексагональной структурой и  $H_2O_2$  позволяет получать нанокпозиционные гетероструктуры  $ZnS/ZnO$ . Частицы  $ZnS$  формируются в виде наностержней на поверхности частиц  $ZnO$ , сохраняется гексагональный тип кристаллической структуры  $ZnS$ .

Получение образцов дисульфидов молибдена и вольфрама с наноразмерными слоями является наиболее значимым результатом третьей главы.

В четвёртой главе автором представлены данные изучения триботехнических свойств композиционных материалов на основе дисульфидов молибдена и вольфрама. Консистентные смазки, имеющие в своём составе порошки  $MoS_2$  и  $WS_2$  с нанослоистой структурой, превосходят подобные смазки с использованием промышленного дисульфида молибдена по таким показателям, как коэффициент трения, время приработки, время износа тел при трении. Нанослоистые порошки в стабильности при нагревании смазки на воздухе составом не уступают микронным порошкам промышленного  $MoS_2$ . *При 400°C  $WS_2$  проявляет термическую устойчивость, а  $MoS_2$  частично разлагается* (проверьте правильность, в диссертации противоречивые данные).

В пятой главе исследованы триботехнические материалы с нанослоистыми  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ , допированные наночастицами меди и серебра, оксида цинка. Введение в смазку нанопорошков металлов приводит к металлоплакированию полос износа композиционной трибоплёнкой  $\text{MS}_2 + \text{M}$ , уменьшается износ поверхностей трущихся деталей. Предложен возможный путь металлоплакирования.

Композиционные составы  $\text{WS}_2\text{-ZnO}$  образуют трибологические покрытия, устойчивые к окислению, при этом при скольжении многослойных тонких пленок  $\text{ZnO}$  и  $\text{WS}_2$  составляющие нанокompозит фазы реагируют с образованием адаптивного смазочного материала, включающего устойчивый к окислению вольфрамат цинка. Достигнуто снижение коэффициента трения при использовании разработанных смазок в 1,5 раза.

В четвертой и пятой главах диссертации представлен основательный экспериментальный материал, достигнуты практически значимые результаты.

В шестой главе обобщены результаты исследований по получению тонкопленочных гетеропереходных прототипов солнечных элементов. Пленочные структуры получены магнетронным распылением в инертной атмосфере (аргон) наноструктурных мишеней из синтезированных сульфидов металлов. Формирование пленки из  $\text{WS}_2$  зависит от типа распыляемой мишени. При магнетронном распылении микроструктурной мишени из  $\text{WS}_2$  наблюдается разупорядоченность пленки и преимущественный рост в направлении кристаллографической оси (101). Использование наноструктурной мишени позволяет получать пленки  $\text{WS}_2$  с ориентацией в плоскости 002. Свойства пленок  $\text{WS}_2$ , полученной реактивным магнетронным распылением вольфрамовой мишени в среде смеси аргона и сероводорода, зависят от вида применяемого промoутера кристаллизации (Ni или Pd) и температуры отжига. Лучшими кристаллическими свойствами обладают пленки  $\text{WS}_2$ , полученные при температурах 800 °C, при этом фотоактивность пленок для  $\text{WS}_2\text{:Pd}$  выше, чем для  $\text{WS}_2\text{:Ni}$ .

Аморфная пленка  $\text{WSe}_{2+x}$  получена реактивным распылением вольфрамовой мишени в среде селеноводорода. Состав  $[\text{Se}/\text{W}]=2$  достигается при температуре подложки 350 °C, при 500 °C получен состав  $[\text{Se}/\text{W}]=1,99$ . Пленки с избытком

селена имеют электронную проводимость, пленки с небольшим недостатком селена имеют проводимость p-типа. Использование Pd-промоутера при кристаллизации пленки диселенида вольфрама в режиме термоциклирования обеспечивает лучшую фотоактивность в сравнении с Ni-промоутером. Получены и протестированы фотовольтаические элементы на основе гетеропереходов p-WS<sub>2</sub>/n-ZnO, p-Cu<sub>2</sub>S/n-ZnO, p-SnS/n-ZnO.

В шестой главе представлены наиболее фундаментальные научные результаты, полученные в диссертации.

#### **4. Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций диссертации**

Все заявленные пункты научной новизны и выводов диссертации полностью обоснованы. По существу, в научной новизне и выводах диссертации приведены результаты выполненных экспериментов.

Эксперимент выполнен на высокотехнологичном оборудовании при использовании современных методик. СВС проведен на специализированной установке. Фоторегистрацией зафиксированы все этапы СВС: инициирование, возникновение волны горения, распространение горения, процессы догорания. Построены графики изменения температур в зоне протекания реакции. Фазовый состав продукта установлен методом рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD-7000S (Япония) и Bruker DS Advanced (США)). Представлены четкие изображения на пропускание и отражение синтезированных частиц сульфидов металлов, в которых явно видна слоистая структура с толщиной слоя 20-30 нм. Морфология и распределение частиц по размерам, а также микроструктура тонких пленок и многоуровневых гетероструктур исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов JOEL JEM-2100F и JEOL LSM-7500FA соответственно. Тощина, шероховатость и пористость поверхности тонкопленочных материалов определялась с помощью атомно-силового микроскопа «НаноЛаборатория ИНТЕГРА Аура» российской компании NT-MDT. Трибологические исследования смазочных материалов проводились с помощью

трибометра типа «шар на диске» PC-Operated High Temperature Tribometer (ТНТ-S-AX0000 CSEM). Представлены все результаты измерений в виде графиков сравнения свойств промышленных и синтезируемых образцов. Пленки сульфидов металлов получены методом магнетронного напыления на установке ННВ-6 «Булат». Пленки дисульфида вольфрама получены магнетронным распылением лабораторной мишени с использованием установки «Alcatel 451» в Институте химии конденсированного вещества в г. Бордо (Франция). Установлен химический состав пленок селенида вольфрама в зависимости от условий их получения. Представлены изображения пленок, их фазовый состав. Спектральные характеристики пленок измерены на установке Aprel PD-300UV. Проведено необходимое количество правильных опытов, подтверждающих систематичность экспериментальных результатов.

В диссертации корректно проводятся все необходимые расчеты, используются общепринятые формулы.

Результаты, представленные в диссертации, являются достоверными.

Полученные в диссертации результаты полностью согласуются с общепринятыми естественно-научными законами и представлениями.

#### **5. Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов**

Научные результаты диссертационной работы представляет собой комплекс новых знаний по СВС получению халькогенидов переходных металлов с нанослоистой структурой, по триботехническим характеристикам материалов и их практическому применению для получения улучшенных смазок промышленного производства.

Получение пленок халькогенидных металлов методом магнетронного напыления, изучение их фотоэлектрических свойств создает основы для дальнейших исследований и возможного создания солнечных батарей на основе халькогенидов переходных металлов.

Результаты диссертации имеют существенную практическую значимость. В России производится целый ряд консистентных смазок, добавление в которые

дисульфидов молибдена и вольфрама с наноразмерными слоями заметно улучшает триботехнические характеристики смазок. В работе представлен акт о создании опытной партии смазок с использованием нанослоистого дисульфида вольфрама. Смазки имеют улучшенное значение КПД. Рекомендуется представить результаты диссертации на предприятия, производящие смазки для поиска промышленного партнера и организации производства улучшенных смазок.

Особый интерес представляют разработанные автором составы смазок, содержащие нанослоистые диселениды молибдена, вольфрама, а также наноразмерные частицы меди. Металлоплакирующие свойства смазок, безусловно, представляют интерес для промышленных предприятий, автопредприятий, а также физических лиц.

Рекомендуется направить результаты диссертации на следующие промышленные предприятия, в научно-исследовательские институты:

- ОАО «Томский электромеханический завод»
- ПАО «КАМАЗ»
- Институт сильноточной электроники Томского научного центра СО РАН
- Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти (ВНИИ НП)
- Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук (ИМАШ РАН)

Новые результаты, полученные диссертантом, безусловно, должны быть использованы в учебном процессе. В работе имеется акт о частичном использовании результатов диссертации в курсе лекций по дисциплине «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов». По тематике диссертации следует разработать дисциплины для магистерских программ. Рекомендуется по результатам диссертации издать учебное пособие, которое, безусловно, будет полезно не только в университете, где выполнена диссертация, но и в других высших учебных заведениях.

#### 6. Замечания по содержанию и оформлению диссертации

1. Диссертация названа «Закономерности...». Действительно, в диссертации представлено значительное количество графиков зависимостей. Закономерностей обобщающего характера ни в научной новизне, ни в выводах диссертации не представлено.

2. В научной новизне диссертации приведены новые экспериментальные результаты. Вероятно, было бы предпочтительнее при констатации новых данных обобщить особенности физико-химических процессов, взаимодействий, которые определили экспериментальный результат (пункты 2, 3, отчасти 4, 5).

3. Диссертация содержит 17 выводов, которые изложены на 6 страницах стр. 273-278). Количество выводов позволяет поставить вопрос о недостаточной степени обобщенности результатов исследования. Частично выводы могли бы быть объединены, например, 4 и 5 и т.д.

4. Для исследуемых в работе халькогенидов переходных металлов характерно явление нестехиометрии, фазы образуют протяженные твердые растворы различных типов. Установление химического состава селенида вольфрама, представленное в шестой главе, указало на существенную зависимость стехиометрии фазы от условия её получения. В главах 3, 4, 5 составы синтезируемых халькогенидов переходных металлов представлены как стехиометрические, истинные составы не устанавливались. Например, в приложении 2 все образующиеся плёнки обозначены как  $Cu_2S$ , хотя установленная ширина их запрещённой зоны изменяется от 1,55 до 1,9 эВ.

5. Представленные в диссертации дифрактограммы обработаны в абсолютном большинстве случаев в ручном режиме. Не использованы распространённые программные приложения (PDwin, PowderCell, Mach). Не приведены кристаллохимические параметры синтезированных соединений. При расчёте размеров наночастиц по формуле Шеррера (стр. 127-128) для качественного сравнения изменения ширины дифракционных максимумов желательно привести дифрактограммы образцов после превращения частиц в микроразмерные объекты.

6. Установленные в работе влияния избытка халькогена на выход целевой



фазы корректны только для реализованных экспериментальных условий проведения синтеза. Идея о влиянии халькогена или металла на выход фаз, находящихся в равновесии с парами элементов, развивается ещё с 1960-х годов (в области сульфидов редкоземельных элементов работы А.А. Гризика, А.А. Камарзина, В.В. Соколова, А.А. Голубкова и т. д.).

7. В работе используются качественные термины, которые не охарактеризованы количественными значениями: например, дана степень сравнения «более устойчивый», «меньший», или оценочное слово «существенный». Термин «комнатная температура» лучше было бы заменить на «стандартные условия».

Сделанные замечания несколько снижают значимость диссертационной работы.

#### **7. Заключение по диссертации**

В рецензируемой диссертационной работе изложены новые научно обоснованные данные по получению наноструктурных сульфидов меди, цинка, олова, молибдена, вольфрама в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Предложены составы и изучены свойства новых композиционных триботехнических материалов с добавками наноструктурных дисульфидов вольфрама, молибдена, наночастиц меди и серебра, оксидов цинка. Получены гетероструктуры халькогенидов вольфрама, меди, олова с оксидом цинка и изучены их свойства как потенциально новых для фотовольтики материалов.

Диссертация написана хорошим научным языком, с соблюдением грамматических, стилистических, пунктуационных норм русского литературного языка, доступна для восприятия.

Результаты исследований, основные положения диссертационной работы изложены в 40 публикациях, из них в научных рецензируемых журналах и изданиях опубликовано 23 статьи, в том числе 20 в журналах из международных баз данных WoS, Scopus, имеется 3 патента.

По научному уровню, объему полученных данных, теоретической и

практической значимости диссертация Ана Владимира Вилорьевича на тему «Закономерности получения наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) и материалов на их основе для триботехники и фотовольтаики» соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 и паспорту специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология), по которой представлена к защите, а её автор, Ан Владимир Вилорьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология).

Официальный оппонент  
д.х.н, проф., заведующий  
кафедрой неорганической и  
физической химии

Андреев Олег Валерьевич

Ученый секретарь Ученого совета Тюменского  
государственного университета

Лимонова Эмма Михайловна

Полное наименование организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Тюменский государственный университет»

Адрес: 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 6

Телефон: +7(3452) 29-76-27

e-mail: [o.v.andreev@utmn.ru](mailto:o.v.andreev@utmn.ru)