

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертационную работу
Максимова Максима Юрьевича
«Управление составом и свойствами никельсодержащих оксидных
систем для твердотельных тонкопленочных аккумуляторов
с использованием метода молекулярного наслаивания»,
представленную на соискание ученой степени доктора технических наук
по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Актуальность темы диссертационного исследования

Молекулярное наслаивание (МН) благодаря химическому взаимодействию газообразных реагентов с поверхностью и своим технологическим особенностям обуславливает высокую точность толщины наносимого слоя вещества, вплоть до одного монослоя. Такая прецизионная точность важна при создании твердотельных тонкопленочных источников тока в ограниченном пространстве и для обеспечения мощностных характеристик аккумуляторов за счет контроля толщины и как следствие проводимости отдельных составляющих электрохимической системы. Стоит отметить, что благодаря своей уникальной конформности нанесения покрытий метод МН позволяет получать функциональные слои на структурах с высоким аспектным отношением, что в конечном итоге будет способствовать повышению энергоемкости твердотельных источников тока за счет увеличения площади нанесения электродных материалов. Таким образом, тема диссертационного исследования Максимова М.Ю. является **актуальной** и своевременной.

Содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения.

Во введении обоснована актуальность и определены цель и задачи работы, дана оценка научной и практической значимости, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер по получению материалов тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов. Представленный анализ показывает два основных подхода к получению сложных тонкопленочных систем с использованием метода МН: подход суперциклов и мультислойный подход. На основании анализа литературных данных были сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе представлены материалы, оборудование, экспериментальные методы и подходы, разработанные и применяемые в работе для получения тонкопленочных электродных материалов литий-ионных аккумуляторов.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований по получению тонких пленок оксида никеля, твердого раствора оксида никель-

кобальта и смеси оксидов никеля и алюминия. С использованием широкого спектра методов исследований приведены данные по характеристике состава и структуры, а также влияние технологического процесса на конечные характеристики покрытий. Показана высокая эффективность работы тонкопленочных анодных материалов в литий-ионных электрохимических системах.

В четвертой главе представлены результаты по разработке подходов к получению тонкопленочных катодных материалов на базе никелата лития. Экспериментальные исследования показали необходимость использования мультислойного подхода с дальнейшей термообработкой. Даны рекомендации по оптимизации химического состава никелата лития по литийсодержащему металлорганическому реагенту, использованию покрытий в качестве диффузионного барьера и технологических параметров получения отдельных слоев методом МН. Продемонстрирована работоспособность тонкопленочных катодных материалов на базе никелата лития.

Пятая глава посвящена разработке твердого электролита, его нанесению на тонкопленочные катодные материалы и оценке влияния твердоэлектролитного слоя на электрохимические характеристики с выявлением изменений в химическом составе поверхности до и после электрохимических исследований.

В заключении кратко приведены ключевые научно-технические результаты, полученные в рамках диссертационной работы.

Стоит отметить наличие наглядных сравнительных табличных материалов по отдельным направлениям исследований и сопоставление полученных и имеющихся в литературе ключевых технических параметров.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность

В работе сформулировано четыре **научных положения**, выносимых на защиту, которые подтверждаются детальными исследованиями и экспериментально полученными достоверными результатами, достаточно полно изложенными и обоснованными в диссертации автора. В заключении приводятся подробные выводы и рекомендации по приведенным исследованиям.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием современных и наиболее адекватных методов диагностики и характеристики поверхности тонких пленок и структур на их основе, проведением взаимодополняющих экспериментов, комплексным анализом полученных данных, воспроизводимостью результатов при использовании выборке исследуемых образцов. В основе диссертации лежат научные результаты, изложенные в опубликованных статьях, в том числе в высокорейтинговых рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах данных. Цикл работ Максимова М.Ю. можно рассматривать как научное достижение в области химии твердого тела, имеющее большое значение для развития материаловедения в целом.

Новизна диссертационного исследования заключается в установлении взаимосвязи между последовательностью проведения технологических операций МН и составом, структурой и свойствами тонкопленочных систем Ni-O, Ni-Co-O, Ni-Al-O (анодные материалы). Показано и обосновано увеличение прироста

отдельных оксидных слоев при использовании подхода суперциклов. Установлено влияние состава анодного материала на электрохимические характеристики покрытий и образование побочных слоев на границе раздела фаз. Показан и апробирован подход к получению тонкопленочных катодных материалов на базе никелата лития, установлены структурно морфологические особенности и подтверждена электрохимическая работоспособность полученных материалов. Установлено положительное влияние слоя твердого электролита Li-Ta-O на эффективность работы тонкопленочной электрохимической системы.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что полученные в работе результаты представляют несомненный интерес для современного материаловедения и прикладной электрохимии, в частности, для контроля электрохимических процессов на границах раздела электрод-электролит.

Отмеченные основные результаты диссертационного исследования **соответствуют паспорту специальности 1.4.15. Химия твердого тела** – по формуле специальности и следующим пунктам области исследования: 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов; 10. Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

Замечания и вопросы по тексту диссертации:

1. Как следует из текста диссертации, с поверхности Si подложек не удалялся естественный оксидный слой. Хотелось бы получить комментарий, исследовалось ли влияние этого слоя на начальные условия роста, приведет ли его удаление к изменению начальных условий роста?
2. В разделе 3.1 при исследовании состава слоев NiO методом РФЭС после распыления было показано высокое содержание C (12%) в объеме слоев, что может быть связано с внедрением C из NiCr₂. Но позже при описании результатов по синтезу комбинированных слоев NiO/CoO концентрация углерода в слоях гораздо ниже 3-4 % для комбинации NiO/CoO и 1.7% для слоев NiO. Чем обусловлена эта разница в измеренной концентрации C, и какова его реальная концентрация в объеме?
3. Было показано, что слои LiO без дополнительной защиты деградируют на воздухе, что предположительно связано с взаимодействием с CO₂ и/или H₂O, содержащимися в воздухе. Проводились ли исследования состава слоев LiO после деградации, чтобы подтвердить эти предположения?
4. Несмотря на то, что работа написана грамотным языком в тексте встречаются отдельные опечатки и некорректные формулировки, в частности для рефлексов от Si подложки при описании результатов рентгеноструктурного анализа.

Отмеченные замечания и рекомендации не снижают общего положительного впечатления от выполненной диссертационной работы. Автореферат диссертации в достаточной степени отражает основное содержание работы. Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что представленная диссертационная работа может быть квалифицирована как научное достижение,

закключающееся в разработке и экспериментальном обосновании подходов получения тонких пленок различного состава.

Заключение

Диссертационная работа Максимова Максима Юрьевича соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями) предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора технических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

Гудовских Александр Сергеевич

Доктор технических наук по специальности 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах

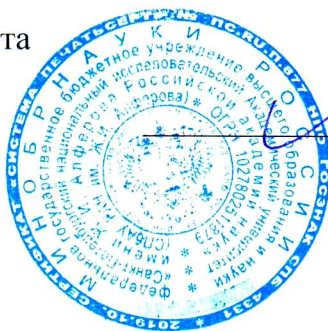
Ведущий научный сотрудник лаборатории возобновляемых источников энергии федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования и науки «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук»

194021, Россия, Санкт-Петербург, улица Хлопина, дом 8, кор. 3, лит. А
тел. +7 (812) 247-44-68 (доб. 5070)
gudovskikh@spbau.ru

30.08.2024

Подпись официального оппонента д.т.н. в.н.с. Гудовских А.С. заверяю:

Учёный секретарь Учёного совета
Академического университета,
профессор



А.А. Липовский