

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Вербицкого Николая Ивановича

«Электронное строение нанокompозитов на основе низкоразмерных углеродных наноструктур»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.01 – неорганическая химия

В настоящее время низкоразмерные углеродные наноматериалы являются темой исследования большого количества научных групп во всем мире. Непрерывно растет число публикаций, посвященных углеродным нанотрубкам, графену и их производным. В первую очередь, интерес к данным материалам вызван их уникальными свойствами, которые обеспечивают большой потенциал применения в различных областях, в том числе, в микроэлектронике. Внедрение данных материалов в современные технологические процессы и создание устройств на основе углеродных нанотрубок и графена требуют как развития методов управления их электронной структурой, так и исследований механизмов их допирования и взаимодействий, возникающих в результате этого.

Диссертационная работа Вербицкого Николая Ивановича посвящена исследованию структуры и свойств нанокompозитов на основе заполненных одностенных углеродных нанотрубок и графена. Модификация путем внедрения различных материалов во внутренние каналы одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ) позволяет осуществлять направленное изменение свойств ОСНТ, что является необходимым условием для создания устройств на их основе. *Актуальность* исследований проведенных в ходе данной диссертационной работы определяется не только необходимостью разработки новых методов прецизионного контроля электронной структуры ОСНТ, но и исследования основных тенденций и корреляций, определяющих конечную структуру получаемых таким образом нанокompозитов. Несмотря на большое количество опубликованных работ, посвященных электронному строению углеродных нанотрубок и методам их модификации, некоторые фундаментальные вопросы пока остаются без ответа. Одной из таких недостаточно исследованных проблем, решению которой и посвящена диссертационная работа Вербицкого Н.И. остается вопрос о влиянии размерности углеродной подложки на типы взаимодействия, возникающие в гибридном наноматериале.

Диссертационная работа представлена на 120 страницах печатного текста и включает 53 рисунка, 18 таблиц и список литературы, содержащий 160 источников. Диссертация содержит введение, три главы, выводы и список литературы.

Во *введении* объясняется выбор объекта исследований, определяются цели и задачи работы.

В *первой главе* представлен обзор литературных данных о методах получения, свойствах и структуре нанокompозитов на основе углеродных нанотрубок и графена. Проведенный анализ позволяет автору выбрать оптимальную стратегию и методику исследований. Литературный обзор достаточно лаконичен, но при этом охватывает практически все важные аспекты химии материалов на основе углеродных нанотрубок с заполненными каналами и может быть рекомендован в качестве отдельной публикации.

Во *второй главе* диссертации представлена постановка эксперимента, описаны методы синтеза и анализа исследуемых объектов. Современные методы исследования, использованные в данной работе, позволяют всесторонне и полно описать структуру и электронное строение изучаемых в данной работе объектов.

В *третьей главе* обсуждаются основные результаты исследования. Автор показывает успешность предложенной им методики заполнения внутренних каналов ОСНТ неорганическими материалами и демонстрирует эффективность этого метода. Далее, при помощи всестороннего анализа автор устанавливает важнейшие корреляции между структурой получаемых нанокompозитов и их свойствами. Автор выявляет влияние соответствия размеров кристалла внутреннему диаметру трубки на структуру получаемых нанокompозитов и степень взаимодействия между кристаллом и трубкой. Кроме того, в представленной диссертационной работе исследованы типы взаимодействий между внедренным кристаллом и стенкой нанотрубки и показано, что электронная структура конечного нанокompозита определяется не только разностью работ выхода, но и наличием химического связывания. Используя современные методы анализа электронной структуры твердых тел, Вербицкий Н.И. показывает, что данный тип взаимодействия реализуется путем частичной гибридизации $Cu3d$ и $C2p_z$ орбиталей. При этом степень этого взаимодействия увеличивается вместе с диаметром ОСНТ.

Автор исследует взаимодействия между углеродным листом и допантом в системах различной размерности – одномерных углеродных нанотрубок и двумерной пленки графена. Детальный сравнительный анализ показал наличие химического

связывания лишь в одномерных структурах, в то время как электронное строение допированной двумерной пленки определяется лишь разностью работ выхода.

Такое систематическое исследование различных нанокомпозитов позволило автору не только обнаружить важные корреляции между структурой и свойствами получаемых нанокомпозитов, но и предложить модель взаимодействия допанта с углеродным листом, основанную на разделении зарядов между нанотрубкой и кристаллом и взаимодействии электронной плотности на стенках ОСНТ с зарядовой плотностью на внедренном нанокристалле. Данная модель позволила связать электронную структуру получаемых нанокомпозитов с основными параметрами внедряемых соединений.

Используя полученные в ходе работы данные, автор предложил и успешно реализовал методику синтеза эпитаксиального графена на полупроводниковой подложке.

В *заключении* работы представлены основные выводы диссертации. Все полученные результаты представляют существенный научно-практический интерес, а выводы по результатам диссертации представляются обоснованными.

Важно отметить **научную новизну** результатов работы Вербицкого Н.И. Полученные в ходе работы данные позволили предложить модель взаимодействия допанта с углеродным листом в углеродных нанокомпозитах, а также легли в основу нового метода получения квази-свободного графена на полупроводниковой подложке путем интеркаляции германия. Разработанный Вербицким Н.И. в рамках диссертационной работы новый метод получения квази-свободного графена является несомненной удачей автора и без сомнения будет востребован учеными и технологами во всем мире.

Отдельно следует подчеркнуть высокое качество изложения материала, который прекрасно проиллюстрирован и лаконичен по форме, что особенно ценно при таком большом объеме полученных результатов.

Представленные в работе данные и выводы на их основе представляются **достоверными и обоснованными**.

Результаты диссертации были представлены автором на различных российских и международных конференциях, а также опубликованы в виде статей в ведущих международных научных журналах (4 научные статьи и 6 тезисов докладов на различных конференциях и совещаниях). В качестве несомненного достоинства диссертационной работы Вербицкого Н.И. следует отметить высочайший уровень публикаций, две из которых опубликованы в журналах Nature Publishing Group.

Указанные публикации полностью отражают содержание диссертационной работы. Автореферат также правильно отражает основное содержание диссертационной работы. Содержание работы соответствует специальностям 02.00.01 – неорганическая химия в части синтеза материалов и исследования химического связывания между нанотрубкой и внедренным нанокристаллом и 02.00.21 – химия твердого тела в части исследования электронной структуры нанокompозитов и.

При детальном ознакомлении с текстом диссертационной работы возникло несколько **замечаний и вопросов**:

В разделе 2.1.2.4. литературного обзора автор аргументированно обосновывает достоинства метода заполнения ОСНТ неорганическими соединениями из расплава. Обсуждаются также и ограничения данного метода, однако ничего не говорится о проблеме отделения продукта, то есть заполненных ОСНТ, от избытка неорганической фазы, которая используется в ходе синтеза. Этот же вопрос распространяется и на результативную часть диссертационной работы. В экспериментальной части и в обсуждении результатов ничего не сообщается о том, какой избыток неорганического вещества используется в ходе синтеза.

В тексте раздела 3.1.2. говорится о десятикратном мольном соотношении внедряемого материала и ОСНТ, но в таблице 3.1 с параметрами синтеза (с.43) указано соотношение 1:1. Что происходит с избытком внедряемого неорганического вещества, если таковой имеется, используются ли какие-то методы отделения основного продукта от остатка неорганического вещества, которое не вошло в каналы ОСНТ, а также каков выход полученных материалов по неорганической фазе? Вероятно, ответы на эти вопросы можно получить с помощью дополнительных методов исследования, таких как рентгенография порошка, сканирующая электронная микроскопия и др.

В обзоре литературы говорится о важности получения графена на полупроводниковой подложке для создания устройств на его основе, а также говорится о необходимости развития методов формирования эпитаксиального графена на полупроводниковых подложках, поскольку данный тип графена обладает наилучшими характеристиками для создания полупроводниковых устройств. Несмотря на успешный синтез графена на полупроводниковой подложке германия в работе однако, отсутствуют данные по измерению проводимости и подвижности носителей заряда.

В обзоре литературы говорится о важности получения квази-свободного, то есть слабо взаимодействующего с подложкой, графена на полупроводниковых подложках. Автор решает данную задачу путем интеркаляции атомов германия под слой эпитаксиального графена на подложке Ni(111). Данные фотоэмиссионной

спектроскопии с угловым разрешением действительно свидетельствуют об ослаблении связи с подложкой, однако после интеркаляции германия все еще можно наблюдать состояния Ni3d на уровне Ферми. Насколько наличие этих состояний влияет на свойства графена и не является ли препятствием для его дальнейшего использования?

Все вышеперечисленные замечания и вопросы относятся к возможному использованию полученных в работе материалов в каких-либо технологиях и устройствах в будущем, однако никак не затрагивают основные результаты и выводы работы, и ни в коей мере не снижают ее научную ценность.

Таким образом, диссертационная работа Вербицкого Николая Ивановича “Электронное строение нанокompозитов на основе низкоразмерных углеродных наноструктур”, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – Химия твердого тела и 02.00.01 - Неорганическая химия удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842, а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент,
доктор химических наук,
заведующий лабораторией пероксидных
соединений и материалов на их основе
ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

П.В. Приходченко

Подпись П.В. Приходченко заверяю
Ученый секретарь
ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН



д.т.н. А.А. Вошкин

119991, Москва, Ленинский просп. 31
Тел.: +7 (495) 955-48-50, prikhman@gmail.com