

# 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 течение последних десятилетий наноматериалы привлекают внимание исследователей по всему миру благодаря их уникальным свойствам. С химической точки зрения новые функциональные свойства низкоразмерных структур могут возникать в результате значительного вклада оборванных связей, низких координационных чисел и наличия поверхностных состояний. Современная история углеродных нанотрубок началась в 1991 году и на сегодняшний день они являются одними из наиболее интересных и перспективных наноструктур благодаря своим необычным структурным и электронным свойствам. Графен, как и углеродные нанотрубки, представляет собой низкоразмерный углеродный наноматериал, но отличается от углеродных нанотрубок размерностью – а именно представляет собой двумерную пленку толщиной в один атом углерода. Графен, как и углеродные нанотрубки является перспективным материалом для использования в нано- и микроэлектронике, уже сейчас можно найти примеры полупроводниковых устройств на основе этих низкоразмерных материалов. Однако успешное применение данных материалов требует развития методов направленной модификации электронной структуры графена и углеродных нанотрубок и понимания природы и механизмов взаимодействия допантов с углеродным листом.

Диссертационная работа Вербицкого Николая Ивановича посвящена исследованию структуры и свойств нанокompозитов на основе заполненных одностенных углеродных нанотрубок и графена. Метод модификации электронной структуры углеродных нанотрубок путем внедрения различных материалов в перспективе позволит создать самые миниатюрные из известных полупроводниковых устройств. Принимая во внимание возможность контролируемой деинтеркаляции углеродных нанотрубок и создания p-n переходов в пределах одной углеродной нанотрубки делает данный метод весьма перспективным. **Актуальность** исследований проведенных в ходе данной

диссертационной работы определяется необходимостью как разработки методов направленной модификации электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок, так и исследования механизмов взаимодействия внедренных материалов со стенками нанотрубки. Несмотря на огромное количество опубликованных работ, посвященных структуре и свойствам углеродных нанотрубок и композитам на их основе, природа и механизмы настоящего взаимодействия до сих пор однозначно не установлены, а контролируемое изменение электронной структуры углеродных нанотрубок оказывается невозможным ввиду отсутствия количественной информации о связи атомной и электронной структуры допантов и композитов, формируемых на основе углеродных нанотрубок. Также в данной работе проводится исследование взаимодействия углеродного листа с допантом в одномерном и двумерном случаях, показано, что размерность углеродного листа значительно влияет на взаимодействия в нанокompозите.

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 свойствах методах формирования и исследования композитов на основе углеродных наноструктур. На основании проведенного анализа автор выбирает оптимальную стратегию проведения работы.

Во *второй главе* диссертации представлена постановка эксперимента, описание методик синтеза и методов анализа формируемых наноматериалов. Следует отметить, что в рамках работы были использованы самые современные методы исследования структуры и электронного строения твердых тел, включая просвечивающую электронную микроскопию с коррекцией аббераций, энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ, дифракцию медленных электронов, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию с угловым разрешением и т.д.

В *третьей главе* представлены основные результаты исследования и их обсуждение. Автор предлагает и успешно реализовывает методику заполнения внутренних каналов одностенных углеродных нанотрубок неорганическими соединениями, позволяющую добиться высоких степеней заполнения и

кристаллизации внедряемого материала во внутреннем канале нанотрубки. Автор последовательно устанавливает взаимосвязь между составом, строением и свойствами нанокompозитов, формируемых внедрением кристаллов галогенидов металлов во внутренний канал углеродных нанотрубок и выявляет химическое связывание внедренного нанокристалла и нанотрубки, реализуемое путем формирования обобществленных локализованных электронных состояний между  $d$ -орбиталями металла и  $2p_z$ -орбиталями углерода. Автор исследует взаимодействие внедренного соединения со стенками углеродных нанотрубок различного диаметра и показывает, что степень взаимодействия увеличивается вместе с диаметром, при этом связывание за счет частичной гибридизации наблюдается вне зависимости от диаметра. На примере допированного графена, графита и углеродных нанотрубок автор показывает, что возникновение химической связи наблюдается только в случае одномерного кристалла, внедренного в канал углеродной нанотрубки, в то время как в случае двумерных пленок взаимодействие допанта и углеродного листа ограничивается переносом заряда за счет разности работ выхода.

На основании систематического исследования широкого спектра нанокompозитов на основе заполненных углеродных нанотрубок автором предложена модель в соответствии с которой изменение электронной структуры нанотрубки определяется степенью перекрытия орбиталей, а также зависит от частичного заряда на внедренном кристалле. Данная модель позволила объяснить основные корреляции между электронной структурой углеродных нанотрубок и параметрами внедряемых материалов.

Полученные экспериментальные результаты легли в основу предложенного автором метода получения 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. Проведенное им комплексное исследование влияния основных параметров внедряемых соединений и углеродных нанотрубок на электронное строение получаемых в итоге нанокompозитов позволило не только предложить модель описывающую взаимодействие между внедренным нанокристаллом и углеродной нанотрубкой, но и предложить метод синтеза графена на полупроводниковой подложке.

Представленные в работе данные и выводы на их основе представляются **достоверными и обоснованными**, в частности, благодаря использованию комплекса современных методов анализа и высокому качеству экспериментальных данных.

Результаты диссертации были представлены автором на различных российских и международных конференциях, а также опубликованы в виде статей в ведущих российских и международных научных журналах (4 научные статьи и 6 тезисов докладов на различных конференциях и совещаниях). Указанные публикации полностью отражают содержание диссертационной работы. Автореферат также правильно отражает основное содержание диссертационной работы. Содержание работы соответствует специальностям 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.01 – неорганическая химия, поскольку охватывает области дизайна и синтеза новых неорганических соединений, химической связи и строения неорганических соединений, взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений, неорганических наноструктурированных материалов. В данной работе также исследуется пространственное и электронное строение твердофазных соединений и материалов, устанавливаются закономерности «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов, а также исследуется структура и свойства поверхности и границ раздела фаз.

При детальном ознакомлении с текстом диссертационной работы возник ряд **замечаний**:

В экспериментальной части автор описывает методику заполнения одностенных углеродных нанотрубок из расплава внедряемого вещества. Далее автор показывает что выбранные условия позволяют добиться наилучших результатов – высоких степеней заполнения и кристаллизации. Однако автор не объясняет выбор указанных условий синтеза, чем обусловлены высокие показатели при именно этих условиях и как они были получены?

В данной работе используется КР-спектроскопия при электрохимическом зарядении для определения направления и величины смещения уровня Ферми в результате интеркаляции кристалла во внутренний канал одностенных углеродных нанотрубок. Эти важные результаты получены благодаря наблюдению аномалии Кона и ее смещения в результате интеркаляции. Каковы особенности изменения колебательных мод металлических и полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок в результате их заполнения?

Данная работа посвящена созданию новых материалов на основе графена и одностенных углеродных нанотрубок для нужд микроэлектроники и создания полупроводниковых устройств. Автор решает задачу направленного изменения электронной структуры данных низкоразмерных углеродных наноструктур и исследует механизмы взаимодействия в нанокompозитах, однако не использует данный способ для контроля электронных характеристик и создания реальных устройств на основе ОСНТ и графена. Так, например, простейшее практическое применение композитов на основе ОСНТ может быть реализовано для создания прозрачных проводящих покрытий. Данное замечание, однако носит скорее рекомендательный характер и не влияет на ее научную значимость.

Все вышеперечисленные замечания, не затрагивают основные результаты и выводы работы и ни в коей мере не снижают ее научную ценность.

В целом, диссертационная работа Вербицкого Николая Ивановича выполнена на высоком научном уровне с использованием современных методов и подходов, представленные результаты имеют несомненное практическое значение и ценность с фундаментальной точки зрения.

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,  
кандидат физико-математических наук,  
научный сотрудник лаборатории  
спектроскопии наноматериалов  
ИОФ им. А.М. Прохорова РАН

Подпись А.А. Тонких заверяю  
Ученый секретарь  
ИОФ им. А.М. Прохорова РАН



А.А. Тонких

С.Н. Андреев

119991, Москва, ул. Вавилова, 38, тел. +7 (499) 135-4148, aatonkikh@gmail.com