

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института кристаллографии им. А.В. Шубникова  
Российской академии наук,  
д.ф.-м.н.  В.М. Каневский  
\_\_\_\_\_ 2015г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе Вербицкого Николая Ивановича *«Электронное строение нанокompозитов на основе низкоразмерных углеродных наноструктур»*, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертация Н.И. Вербицкого посвящена изучению электронной структуры нанокompозитов на основе низкоразмерных углеродных наноструктур, таких как одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ) и графен, а также изучению механизмов взаимодействия в композитах на их основе.

Углеродные наноматериалы, такие как одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ) и графен, привлекают внимание исследователей по всему миру благодаря наличию у них уникальных свойств, которые делают их перспективными для нужд микро- и наноэлектроники. В представленной работе продемонстрирована возможность эффективного синтеза нанокompозитов на основе заполненных ОСНТ, а также установлена взаимосвязь между составом, структурой и свойствами для широкого спектра нанокompозитов. Диссертация включает как непосредственный синтез данных типов соединений, так и детальное исследование их электронной структуры, и выполнена на стыке неорганической химии и химии твердого тела.

В диссертационной работе Вербицкого Н.И. решен ряд актуальных вопросов, связанных с электронной энергетической структурой нанокompозитов на основе ОСНТ и графена и ее зависимостью от параметров внедряемых соединений и от свойств нанотрубок, что необходимо для прецизионного контроля свойств получаемых нанокompозитов и их последующего использования в микроэлектронике. Информация о взаимодействии между внедренным кристаллом и стенкой нанотрубки позволяет оценить

отклонения от модели жестких зон, что позволяет точно описывать электронное строение данного типа нанокompозитов.

В целом можно заключить, что тема диссертации Н.И. Вербицкого актуальна, так как способствуют развитию фундаментальных знаний о физико-химических свойствах новых классов объектов – нанокompозитов на основе заполненных одностенных углеродных нанотрубок, содержащих квази-одномерный кристалл во внутреннем канале, а также допированного квази-свободного графена.

Диссертация состоит из введения, трех глав, основных выводов и содержит 120 страниц текста, 53 рисунка, 18 таблиц и список литературы из 160 наименований.

Во введении в полной мере отражена актуальность работы и сформулирована цель. В нём сформулированы также научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

В обзоре литературы (глава I) достаточно полно проанализированы наиболее значимые публикации, относящиеся к структуре и свойствам одностенных углеродных нанотрубок и эпитаксиального графена. В нем рассматриваются различные методы получения нанокompозитов на основе углеродных нанотрубок путем заполнения их внутренних каналов. Помимо методов синтеза заполненных углеродных нанотрубок в данном разделе освещаются структура и свойства нанокompозитов типа 1D кристалл@ОСНТ, рассматриваются такие аспекты, как акцепторное и донорное допирование ОСНТ, создание p-n переходов во внутренних каналах ОСНТ, а также локальные взаимодействия между допантами и углеродными нанотрубками в составе нанокompозита. Вторая часть обзора посвящена структуре и свойствам эпитаксиального графена. Затрагиваются такие аспекты как влияние подложки на электронную структуру графена, методы допирования графена, а также свойства и пути получения квази-свободного графена. Таким образом, Вербицкий Н.И. обосновывает поставленную задачу диссертационной работы. Приведённый анализ литературы отражает умение диссертанта работать с первоисточниками.

Вторая глава посвящена основным принципам экспериментальных методов, использованных в работе: фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии рентгеновского поглощения, спектроскопия оптического поглощения, спектроскопия комбинационного рассеяния и пр. Также описаны методики получения образцов и контроля качества на различных этапах синтеза.

В третьей главе приведены результаты систематического детального экспериментального исследования электронной энергетической структуры и особенностей химического строения нанокompозитов X@ОСНТ, заполненных

галогенидами 3d и 4d металлов ( $X=MHal_x$ ,  $M=Cu, Fe, Co, Ni, Zn, Ag$ ;  $Hal=Cl, Br, I$ ). На примере ОСНТ, заполненных галогенидами меди ( $CuHal@ОСНТ$ ;  $Hal=Cl, Br, I$ ), подробно рассмотрены типичные результаты, выявленные различными методами анализа и определяющие основные эффекты взаимодействия между внедренным нанокристаллом и ОСНТ, а также изменения электронной структуры, проявляющиеся вследствие внедрения нанокристалла. Анализ большого числа нанокомпозитов позволил определить важные закономерности в строении нанокомпозитов от параметров внедряемых соединений, зависимость степени заполнения от несоответствия между размером кристалла и внутренним диаметром ОСНТ. Также было показано, что величина этого несоответствия определяет энергию переходов между сингулярностями ван Хофа. В данной главе также показана зависимость структуры внедряемого кристалла и степени взаимодействия между кристаллом и трубкой в зависимости от внутреннего диаметра трубки.

Повышенный интерес вызывает исследование влияния размерности углеродного листа на его связывание с допантом на примере нанокомпозитов  $CuBr@ОСНТ$  и допированного  $CuBr$  графена. Здесь обнаружено чрезвычайно интересное явление — связывание, осуществляемое за счет частичной гибридизации  $Cu3d$  и  $C2p_z$  орбиталей, наблюдается только в одномерном случае, в то время как в двумерном случае наблюдается лишь модификация электронной структуры графена за счет разности работ выхода. На основании полученных данных диссертантом предложен способ формирования квази-свободного графена на полупроводниковой подложке германия.

При выполнении работы диссертант применил комбинацию современных методов электронной микроскопии высокого разрешения: просвечивающую и сканирующую просвечивающую электронную микроскопию в светлом и темном поле, позволившую определить атомное строение композитов, локальный рентгеноспектральный микроанализ для установления отклонения состава нанокристалла от стехиометрии, характерной для объемного вещества, и спектроскопию энергетических потерь электронов, позволившую с высокой локальностью установить наличие химического связывания в композитах. Построение трехмерных атомных моделей и последующая DFT оптимизация атомной геометрии и моделирование электронной структуры позволило создать согласованный протокол исследования данного типа композитов. Все это свидетельствует не только о высокой квалификации автора как экспериментатора, но и позволяет с уверенностью говорить о достоверности полученных результатов.

Отдельно стоит отметить, что некоторые из нанокомпозитов получены впервые.

В Заключение приводятся основные выводы работы.

В качестве замечаний можно было бы отметить следующее:

1. В разделе, описывающем синтез нанокompозитов на основе заполненных одностенных углеродных нанотрубок из расплава внедряемого соединения не обсуждается возможность диспропорционирования галогенидов одновалентной меди, что может повлиять на точность определения стехиометрии полученных одномерных кристаллов.

2. Несмотря на применение в работе метода высокоразрешающей сканирующей просвечивающей микроскопии в темном поле, автор не воспользовался возможностью для количественной оценки пропорциональности сигнала рассеянных на большие углы электронов атомному номеру, что позволило бы с большой точностью определить позиции катионов в структуре одномерных кристаллов, и таким образом уточнить структуру нанокompозитов “1D кристалл”@ОСНТ.

3. В работе отсутствует исследование нанокompозитов CuBr/графен и методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Отсутствие четко установленной атомной структуры интерфейса CuBr/графен не позволило однозначно рассчитать электронную структуру конечного нанокompозита.

Перечисленные выше замечания и недостатки не снижают научной ценности работы и высокой положительной оценки. Совокупность полученных в работе Вербицкого Н.И. результатов и выводов вносит важный вклад в исследования электронной структуры нанокompозитов на основе ОСНТ и графена, способы прецизионного контроля электронной структуры данных низкоразмерных нанокompозитов и исследования основных механизмов и корреляций определяющих структуру и свойства данного типа нанокompозитов. Выводы диссертационной работы достоверны, подтверждены количественными оценками и не вызывают сомнений. Результаты диссертации полно изложены в публикациях автора, неоднократно докладывались на отечественных и международных конференциях и семинарах. Основные результаты диссертации опубликованы в открытой печати. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

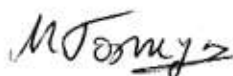
Результаты диссертационной работы Вербицкого Н.И. могут быть полезны для научных исследований, проводимых на синхротронах исследователями из таких организаций, как НИЦ «Курчатовский Институт», Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, НИЯУ «МИФИ», Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Воронежский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный университет.

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 №82, а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук. Диссертация Вербицкого Николая Ивановича «Электронное строение нанокompозитов на основе низкоразмерных углеродных наноструктур», соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела в части 1 «Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов», в части 5 «Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов», в части 7 «Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов» и в части 10 «Структура и свойства поверхности и границ раздела фаз», а также специальности 02.00.01 – «неорганическая химия» в части 2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», в части 3 «Химическая связь и строение неорганических соединений» и в части 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

Научное сообщение и отзыв ведущей организации по результатам диссертационной работы Вербицкого Н.И. были заслушаны и обсуждены на расширенном семинаре ФГБУН Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН (протокол 51 от 07 декабря 2015).

Отзыв составил  
ведущий научный сотрудник  
Отдела теоретических исследований  
к.ф.-м.н.  
специальность 01.04.07



Горкунов М.В.

119333 Москва, Ленинский проспект, дом 59, ИК РАН, [www.crys.ras.ru](http://www.crys.ras.ru)  
Телефон: 8 (499) 135-63-11