

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ФТИ 34.01.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
по диссертации
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК
аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 30.09.2021 № _____

О присуждении Рабчинскому Максиму Константиновичу
гражданину Российской Федерации,
ученой степени кандидата физико-математических наук

Диссертация «Синтез, электронная структура и оптические свойства производных графена» по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» принята к защите 16 июля 2021 г., протокол №10, диссертационным советом ФТИ 34.01.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук, расположенном по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул. д.26. Диссертационный совет утвержден приказом директора ФТИ им. А.Ф. Иоффе № 75, прил. 1 от 12 июля 2019 г. и Приказом Директора ФТИ от 19.01.2021 об изменении состава диссертационного совета ФТИ 34.01.01.

Соискатель Рабчинский Максим Константинович, 1992 г.р., в 2016 году окончил специалитет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова» по специальности «Лазерные системы в ракетной технике и космонавтике», квалификация - инженер. В 2020 году окончил аспирантуру Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе по направлению 03.06.01 - «Физика и астрономия». Экзамены по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» успешно сданы соискателем в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе. В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории диагностики материалов и структур твердотельной электроники Федерального бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории кластерных структур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный руководитель – Дидейкин Артур Ториевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории кластерных структур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Вдовин Евгений Евгеньевич, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник лаборатории спектроскопии магнитных материалов Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, дал положительный отзыв на диссертацию, содержащий 6 замечаний.

2. Романов Алексей Евгеньевич, д.ф.-м.н., профессор Института перспективных систем передачи данных, руководитель транснациональной научно-образовательной лаборатории перспективных методов исследования материалов UniFEL, руководитель научно-исследовательского центра перспективных функциональных материалов и лазерных коммуникационных систем Университета ИТМО, дал положительный отзыв на диссертацию, содержащий 3 замечания, а также указания на неточности в тексте.

Ведущая организация Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ) предоставила положительное заключение на диссертацию, содержащее 5 замечаний. Заключение подготовлено профессором кафедры лазерной химии и лазерного материаловедения Института химии СПбГУ д.х.н.А. А. Маньшиной и подписано заведующим кафедрой лазерной химии и лазерного материаловедения Института химии СПбГУ д.ф.м.н. Ю. С. Тверьяновичем. В заключении указано, что содержание диссертации Рабчинского М. К. соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния», а соискатель Рабчинский М. К. заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что один из них имеет ученую степень доктора наук, а второй - кандидата наук, они работают в различных организациях, не имеют других ограничений, накладываемых п. 3.7

действующего Положения о присуждении ученых степеней. Выбранные оппоненты являются широко известными специалистами и обладают высоким уровнем компетентности в научной области, в которой выполнена диссертационная работа, что подтверждается их публикациями в рецензируемых научных журналах.

Выбор ведущей организации обосновывается тем, что Санкт-Петербургский государственный университет ведет активные исследования в области физики конденсированного состояния, в частности в области технологии и физических свойств наноструктур, графена и гетероструктур на основе графена. Научная группа, возглавляемая д.х.н. Ю. С. Тверьяновичем ведет активные исследования в областях лазерной модификация материалов, спектроскопии комплексов переходных металлов, изучении структур и свойства халькогенидных стекол. В СПбГУ работают ведущие специалисты в России по фотоэмиссионным исследованиям электронной структуры атомарно-тонких материалов, в т.ч. графена, и по оптической спектроскопии полупроводников и наноструктур. В диссертационных советах СПбГУ проходят защиты диссертаций по специальности 01.04.07 - “физика конденсированного состояния”.

Основное содержание диссертации представлено в 9 научных статьях, 8 из них опубликованы в журналах, индексируемых в международной системе цитирования Web of Science:

1. Rabchinskii, M. K. Unveiling a facile approach for large-scale synthesis of N-doped graphene with tuned electrical properties / M. K. Rabchinskii, S. A. Ryzhkov, M. V. Gudkov, M. V. Baidakova, S. D. Saveliev, S. I. Pavlov et al. // 2D Materials. – 2020. – Vol. 7. – P. 045001.
2. Aleksenskii, A. E. Etching of Wrinkled Graphene Oxide Films in Noble Gas Atmosphere under UV Irradiation / A. E. Aleksenskii, S. P. Vul', A. T. Dideikin, V. I. Sakharov, I. T. Serenkov, M. K. Rabchinskii et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2016. – Vol. 7. – P. 81–86.
3. Rabchinskii, M. K. Nanoscale Perforation of Graphene Oxide during Photoreduction Process in the Argon Atmosphere / M. K. Rabchinskii, V. V. Shnitov, A. T. Dideikin, A. E. Aleksenskii, S. P. Vul', M. V. Baidakova et al. // Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120. – P. 28261–28269.
4. Rabchinskii, M. K. Facile reduction of graphene oxide suspensions and films using glass wafers / M. K. Rabchinskii, A. T. Dideikin, D. A. Kirilenko, M. V.

- Bidakova, V. V. Shnitov, F. Roth, et al. // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8. – P. 14154.
5. Rabchinskii, M. K. Graphene oxide conversion into controllably carboxylated graphene layers via photoreduction process in the inert atmosphere / M. K. Rabchinskii, V. V. Shnitov, D. Yu. Stolyarova, S. A. Ryzhkov, M. V. Bidakova, E. Yu. Lobanova et al. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2020. – Vol. 28. – P. 221-225.
 6. Rabchinskii, M. K. Hole-matrixed carbonylated graphene: synthesis, properties, and highly-selective ammonia gas sensing / M. K. Rabchinskii, A. S. Varezchnikov, V. V. Sysoev, M. A. Solomatin, S. A. Ryzhkov, M. V. Bidakova, et al. // *Carbon*. – 2021. 172, 236-247.
 7. Vinogradov, A. Ya. Structure and Properties of Thin Graphite-Like Films Produced by Magnetron-Assisted Sputtering, Semiconductors / A. Ya. Vinogradov, S. A. Grudinkin, N. A. Besedina, S. V. Koniakhin, M. K. Rabchinskii, E. D. Eidelman et al. // *Semiconductors*. – 2018. – Vol. 52. – P. 914-920.
 8. Kurdyukov, D. A. Controllable spherical aggregation of monodisperse carbon nanodots / D. A. Kurdyukov, D. A. Eurov, M. K. Rabchinskii, A. V. Shvidchenko, M. V. Bidakova, D. A. Kirilenko et al. // *Nanoscale*. – 2018. – Vol. 10. – P. 13223-13235.
 9. Rabchinskii, M. K. Fluorescence enhancement of monodisperse carbon nanodots treated with aqueous ammonia and hydrogen peroxide / M. Rabchinskii, L. Mironov, Y. Sgibnev, I. Kolesnikov, D. Kurdyukov, D. Eurov, D. Kirilenko et al. // *Nanotechnology*. – 2019. – Vol. 30. – P. 475601

На автореферат поступило 5 отзывов.

1. Отзыв к.ф.-м.н. Габдуллина Павла Гарифовича, доцента высшей инженерно-физической школы института электроники и телекоммуникаций Санкт-Петербургского Политехнического университета Петра Великого, положительный, замечаний не содержит.
2. Отзыв д.х.н. Коробова Михаила Валерьевича, профессора Химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова положительный, содержит 3 замечания:
 - Несмотря на подробное описание разработанных автором методов синтеза карбоксилированного и карбонилированного графена, в автореферате не отражены предполагаемые механизмы превращения оксида графена в данные производные графена.

- Можно ли распространить предложенный подход к определению вклада энергетических уровней модифицирующих карбоксильных и карбонильных групп в плотность электронных состояний производных графена на основе анализа спектра энергетических уровней модельных молекул на другие модифицирующие группы, такие как гидроксилы или амины.
 - Карбонилированный графен, содержащий до 10 ат.%, демонстрирует высокую гидрофильность. Какова гидрофильность или гидрофобность карбоксилированного графена, который содержит более 10 ат.% гидрофильных карбоксильных групп?
3. Отзыв к.ф.м.н., Небогатиковой Надежды Александровны, научного сотрудника Института физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, профессора, член-корр. РАН Двуреченского Анатолия Васильевича, положительный, содержит 5 замечаний:
- В разделе “актуальность темы исследования” не хватает ясного описания различий между карбоксилированным и карбонилированным видами графена с точки зрения их строения и возможности их практического применения.
 - По всему тексту автореферата отсутствует информация о толщинах исследованных пленок и стабильности их свойств с течением времени.
 - *<отсутствует>* Информация о том, были ли созданы какие-то реальные сенсоры или устройства на основе созданных автором материалов.
 - Пропущен рис. 1. Нумерация рисунков начинается сразу с номера 2.
 - Отсутствие данных о том, как определялась безразмерная энергия активации W на стр 12.
4. Отзыв д.ф.м.н. Зубавичуса Яна Витаутасовича, зам. Директора по научно-методическому обеспечению ЦКП “СКИФ” Института катализа им. Г. К. Борсекова СО РАН, положительный, содержит 4 замечания по недостаточно строгому использованию химической терминологии:
- Аци-форма нитро-группы классически записывается как $=N^+(OH)(O^-)$, а не $NOOH_2$.
 - Не совсем удачным представляется введение обозначений К-си/К-ни графен для карбоксилированных и карбонилированных производных, соответственно. Возможно, обозначения в стиле $\Gamma(C=O)$ и $\Gamma(COOH)$ были бы информативнее и удобнее для восприятия.
 - Внутренний протест у человека с базовым химическим образованием вызывает фраза “химическое восстановление ОГ раствором силикатов

щелочных металлов”. Хотя превращение карбоксильных групп в карбонильные в составе функционализированного графена формально является восстановлением, реакция протекает по механизму дегидратации (E1cB-элиминирования), а силикат щелочного металла выступает в роли кислотно-основного катализатора, а вовсе не восстановителя.

- В автореферате диссертации встречаются опечатки, дополнительно выдающие в диссертанте “нехимика”, такие как пиролльных (вместо пиррольных) и пиридиновых (вместо пиридиновых).

5. Отзыв д.ф.м.н. Аристова Виктора Юрьевича, ведущего научного сотрудника лаборатории спектроскопии поверхности полупроводников Института физики твердого тела РАН, положительный, замечаний не содержит.

Диссертационный совет отмечает, что в рамках выполненных соискателем работ по разработке технологии создания новых производных графена - оксида графена, карбоксилированного графена, карбонилированного графена, и исследованию их электронной структуры, электрофизических и оптических свойств получен ряд результатов, важных для развития технологии и физики наноструктур, в частности для установления связи различных свойств производных графена с их морфологией и химическим составом:

1. Обнаружено встраивание в структуру оксида графена до 4.9 ат.% азота в форме замещающего азота в процессе синтеза материала методом Хаммерса с использованием нитрата натрия. Установлено, что термическое восстановление ОГ, допированного азотом, приводит к конвертации замещающего азота в пиррольную и пиридиновую формы.
2. Разработана методика получения карбоксилированного графена с содержанием карбоксильных групп до 10 ат.% на основе фотохимической модификации пленок ОГ в инертной атмосфере. Продемонстрировано, что модификация ОГ приводит к перфорации графеновой решетки с образованием нерегулярного массива отверстий размерами 50-100 нм. Установлено, что протекание процесса структурной и химической модификации определяется составом кислородсодержащих групп в исходном ОГ.
3. Разработана методика получения карбонилированного графена с содержанием карбонильных групп до 9 ат.% на основе обработки водной суспензии ОГ растворами силикатов щелочных металлов. Показано, что внедрение карбонильных групп сопровождается образованием сети

плотно расположенных наноразмерных отверстий размерами 3-5 нм, что приводит к искажению планарной структуры графенового слоя и его разделению на локализованные домены π -сопряженной системы.

4. Продемонстрировано, что наличие в слое графена крупных наноразмерных отверстий размерами более 50 нм не приводит к существенному увеличению удельного сопротивления графенового слоя, которое в то же время наблюдается при переходе к массиву плотно расположенных отверстий размерами менее 10 нм.
5. Установлено, что взаимодействие кислородсодержащих групп в функционализированных графенах с адсорбированной водой и ионами щелочных металлов приводит к компенсации электрон-акцепторного эффекта групп и снижению работы выхода материала.
6. Обнаружено, что присутствие карбоксильных и карбонильных групп в графене приводит к изменению структуры валентной зоны материала, а именно появлению новых электронных состояний, которые определяются природой молекулярных орбиталей модифицирующих органических групп. Установлено, что симметрия молекулярных орбиталей модифицирующих карбоксильных и карбонильных групп соответствует симметрии МО молекул муравьиной кислоты и альдегида, соответственно.

Научная новизна и практическая значимость обусловлена тем, что в работе предложена и отработана технология получения ряда производных графена, проведено подробное изучение их физических свойств, в частности электрических, что представляет несомненный фундаментальный и практический интерес для создания биосенсоров, газоанализаторов, электродов и др.

Достоверность представленных в диссертации результатов подтверждена применением современных экспериментальных спектроскопических методов, воспроизводимостью и согласованностью полученных результатов, а также системностью проводимых исследований. Полученные результаты прошли апробацию на 18 международных и российских конференциях, опубликованы в 9 статьях в рецензируемых журналах по физике конденсированного состояния.

Все представленные в диссертации результаты получены непосредственно автором или при его активном участии.

Диссертация Рабчинского М. К. является законченным научным исследованием, вносящим существенный вклад в развитие такого актуального направления современной физики конденсированного состояния, как оптическая спектроскопия спиновых явлений в полупроводниковых наноструктурах

На заседании 30 сентября 2021 года диссертационный совет принял решение присудить Рабчинскому М. К. ученую степень кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния».

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 12 человек, из них 11 докторов по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния», участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 12, против – 0, воздержались – 0.

Председатель
диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук

Кусраев Юрий Георгиевич

Ученый секретарь
диссертационного совета
PhD

Калашникова Александра Михайловна

30 сентября 2021 г.