

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию М.К. Рабчинского «Синтез, электронная структура и оптические свойства производных графена», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Актуальность работы. Комбинация уникальных физических свойств и возможности их контролируемой модификации обуславливают обширный интерес к исследованию производных графена. Это подтверждается рекордным числом ежегодно публикуемых научных статей, ростом количества коммерческих и правительственных проектов, направленных на решение задач по получению производных графенов, включение работ по данным материалам в дорожную карту реализации производства и потребления материалов на основе углерода. Из перспективных применений производных графена следует отметить их использование в качестве основы для электрохимических систем накопления энергии, биосенсорных и газоаналитических устройств, а также устройств фотовольтаики и оптоэлектроники. Однако, широкое применение производных графена и дальнейшее развитие их практических приложений требует как разработки промышленных технологий синтеза данных материалов с воспроизводимыми характеристиками, так и формирования детального представления о взаимосвязи между структурно-химическими параметрами и физико-химическими свойствами графеновых материалов. Решение указанных задач является одной из центральных проблем современных исследований наноуглеродных материалов. В связи с тем, что **целью представленной диссертационной работы** являлись разработка фундаментальных основ и практических подходов создания новых производных графена, определение взаимосвязи их электронной структуры, электрофизических и оптических свойств с морфологией материала и его химическим составом, актуальность работы не вызывает сомнений.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые продемонстрирован и подробно изучен процесс допирования оксида графена азотом в процессе его синтеза методом Хаммерса, рассмотрены особенности изменений состояний азота при термическом восстановлении допированного оксида графена, а также влияние азотных включений на величину и механизм проводимости в материале. Разработаны методики синтеза новых производных графена, а именно карбоксилированного и карбонилированного графена, продемонстрировано, что радикальное увеличение концентрации карбоксильных и карбонильных групп неизбежно ведет к перфорации графенового слоя. Установлено, что

модификация графеновых слоев карбоксильными и карбонильными группам в высокой концентрации, с одной стороны, приводит к изменению плотности электронных состояний в валентной зоне материала, а с другой – не приводит к регистрируемым изменениям в оптическом поглощении материала, несмотря на существующую парадигму зависимости оптического поглощения производных графена в ближнем ультрафиолетовом диапазоне от присутствия хромофорных карбонильных и карбоксильных групп. Информация о структуре карбоксилированной и карбонилированной производных графена, влиянии модифицирующих кислородсодержащих групп на электронную структуру и оптические свойства материала является, безусловно, крайне актуальной и полезной при разработке сенсорных устройств и устройств фотовольтаики на основе графена в частности, и наноуглеродных материалов в целом.

Практическая значимость работы. Разработанные методы синтеза карбоксилированной и карбонилированной производных графена позволяют сформировать масштабируемые технологии промышленного синтеза данных производных графена. Совместно с подробными результатами исследований морфологии, электронной структуры и оптических свойств данных производных графена, это открывает возможности эффективного применения данных наноуглеродных материалов в качестве транзисторов для хеморезистивных биосенсоров, высокопористых электродов для суперконденсаторов, а также газоаналитических мультисенсорных первичных преобразователей. Практическая значимость использования исследуемых производных графена в качестве газочувствительного материала подтверждается патентом на изобретение, зарегистрированным в рамках выполнения диссертационной работы.

Изученный эффект внедрения азота в структуру ОГ в процессе синтеза методом Хаммерса открывает новые возможности получения графеновых материалов, допированных азотом, для использования в электронных и оптоэлектронных устройствах, а также в качестве углеродных катализаторов реакций восстановления кислорода. Результаты исследований механизма оптического поглощения в материалах на основе ОГ в видимой и УФ области спектра могут быть использованы для формирования новых подходов к анализу электронных свойств, в частности проводимости и величины запрещенной зоны с использованием методов ультрафиолетовой спектроскопии.

Кроме практических приложений, полученные результаты также являются важной частью изучения наноуглеродных материалов в целом и могут быть использованы в фундаментальных научных исследованиях в таких областях как физика конденсированного состояния и физическая химия.

Замечания и вопросы по работе:

1. В тексте диссертационной работы часто используется термин «допирование» графена, хотя более распространенным термином для описания процесса встраивания атомов другого элемента в кристаллическую решетку материала является «легирование». Это может несколько затруднять понимание результатов, представленных в материалах диссертации, для специалистов из другой области.
2. Для более убедительного доказательства механизма конвертации замещающего азота в пирролы и пиридины после термического отжига графена, изложенного в Главе 3, п. 3.2, автору следовало бы привести сравнение структуры слоев оксида графена до и после термической обработки, например, методами атомно-силовой или просвечивающей электронной микроскопии, подтверждающих постулируемое образование наноразмерных дефектов.
3. В Главе 3, п.3.3. при анализе структурных параметров исходного и допированного восстановленного оксида графена автором среди прочего приводятся данные метода лазерной дифракции – оптического метода, предназначенного для исследований размеров частиц преимущественно сферической формы и не предназначенного для анализа двумерных частиц. Релевантно ли применение данного метода для получения распределения по размерам двумерных частиц оксида графена и чем это обосновано?
4. В рамках анализа химического состава синтезированных карбоксилированного и карбонилированного графена на соответствующих C 1s РФЭ-спектрах после разложения выделена компонента, которую автор относит к присутствию фенолов. Однако, данная компонента, несмотря на ее присутствие в спектре исходного ОГ, отсутствует в O 1s РФЭ-спектрах карбоксилированного и карбонилированного графенов. С чем это связано?
5. В рамках объяснения отсутствия существенного изменения величины работы выхода карбонилированного графена в Главе 5, п. 5.1 автором выдвигается предположение, что это является следствием адсорбции положительно заряженных катионов вблизи карбонильных групп, что снижает их электрон-акцепторный эффект. Однако, такой же процесс вполне может наблюдаться и в случае карбоксилированного графена. Почему для данной производной графена снижение работы выхода согласно предложенному объяснению не наблюдается?
6. В Главе 5, п. 5.2 на спектре валентной зоны восстановленного графена присутствует особенность A'', вблизи ~2 эВ, которая отсутствует как в случае карбоксилированного графена, так и в случае карбонилированного графена,

несмотря на практически полное удаление кислородсодержащих групп на базальной плоскости в данных материалах согласно ранее представленным данным РФЭС и РСП. Чем это обусловлено?

Сделанные выше замечания не умаляют научной и практической значимости диссертации, выполненной на высоком уровне. Полученные автором результаты достоверны, выводы и защищаемые положения обоснованы.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Результаты прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях и опубликованы в 9 статья в рецензируемых научных журналах с высоким индексом цитирования, 6 из которых относятся к 1 квартилю. Это является подтверждением того, что исследования проведены на мировом уровне.

Заключение. Таким образом, диссертационная работа М.К. Рабчинского "Синтез, электронная структура и оптические свойства производных графена" отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 "Физика конденсированного состояния" согласно Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, а ее автор М.К. Рабчинский заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук

03 сентября 2021 г.

Кандидат физ.-мат. наук

Подпись

Вдовин Е.Е.



Вдовин Евгений Евгеньевич

Кандидат физико-математических наук

Ведущий научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук

142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 6

подпись Вдовина Е.Е. заверено

