

О Т З Ы В

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

Проблема взаимосвязи структуры твердого тела и его физических свойств постоянно привлекает внимание ученых, инженеров и технологов. При этом под структурой твердого тела я понимаю различные дефекты кристаллического строения: вакансии и атомы примеси, дислокации и дисклинации, трещины и внутренние границы раздела, поры и включения другой фазы. Это утверждение в полной мере относится и к такому замечательному объекту как графен – двумерный кристалл, построенный из атомов углерода.

Опыт показывает, и это справедливо отмечено в диссертации М.К. Рабчинского, что электрофизические, электронные и оптические свойства графена (более точно, производных графена) весьма чувствительны к модификации его структуры отдельными примесными атомами или группами атомов. Разработка и совершенствование методов получения таких модификаций, в том числе, содержащих атомы азота и кислорода, изучение свойств полученных материалов ведётся во всем мире. Поэтому тема диссертации М.К. Рабчинского, бесспорно, актуальна. Разработка данной темы отвечает выполнению российских государственных программ по физике конденсированного состояния.

Характеризуя диссертацию в целом, сразу отмечу, что она выполнена на высоком профессиональном уровне. Её структура включает введение, обзорную главу, главу с изложением использованных экспериментальных методик, три оригинальные главы и заключающий раздел, подводящий итог диссертации в виде пяти положений, выносимых на защиту. Диссертация изложена на 154 страницах, включая рисунки и библиографию. Каждая глава диссертации логически завершена и посвящена конкретному направлению экспериментальных исследований.

Сначала автор диссертации дает достаточно сбалансированный обзор по синтезированию оксида графена и исследованию свойств этого материала. При этом основной упор сделан на использовании оксида графена не для получения чистого графена, но как стартовой точки для последующей модификации. Поэтому уже и в методическое главе содержатся оригинальные результаты, разработанные автором. В частности, в этой главе предложены два авторских метода синтеза (i) карбоксилированного (К-си) графена на основе фотохимической модификации пленок оксида графена низкоинтенсивным УФ излучением в инертной среде; (ii) карбонилированного (К-ни) графена на основе жидкофазного селективного восстановления суспензий оксида графена в ходе их нагрева в присутствии силиката натрия.

В этой же главе подробно рассмотрены современные методы характеристики полученных материалов, включая инфракрасную спектроскопию (ИКС), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), рентгеновскую спектроскопию поглощения (РСП), метод лазерной дифракции (ЛД), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), атомно-силовую микроскопию (АСМ), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), температурные измерения электросопротивления двухзондовым способом. Важно подчеркнуть, что автор диссертации М.К. Рабчинский разбирается во всём букете использованных методик на самом высоком профессиональном уровне.

В основных трех главах диссертации М.К. Рабчинский последовательно представляет результаты (1) по оксиду графена, модифицированного азотом, где рассматриваются различные состояния азота, взаимодействующего с графеном, (2) по структурным свойствам упомянутых выше К-си и К-ни модификаций графена и (3) по электронной структуре, электрофизическим и оптическим свойствам оксида графена и его производных.

Новизна проведенных М.К. Рабчинским экспериментальных исследований и полученных в диссертации результатов складывается из следующего.

1. Продемонстрировано встраивание в структуру оксида графена до 4.8 ат.% азота в процессе получения методом Хаммерса с использованием нитрата натрия. Показано, что термическое восстановление такого материала приводит к трансформации замещающего азота в пиррольную и пиридиновую формы.

2. Разработан способ получения карбоксилированного графена с содержанием карбоксильных групп до 10 ат.% на основе фотохимической модификации пленок оксида графена в инертной атмосфере. Установлено, что в этом случае в структуре графеновых пленок возникают дефекты в виде отверстий (пор) размерами 50-100 нм, которые, однако, не дают роста удельного сопротивления графенового слоя.

3. Предложен способ получения карбонилированного графена с содержанием карбонильных групп до 9 ат.% на основе обработки водной суспензии оксида графена растворами силикатов щелочных металлов. Показано, что в этом случае внедрение карбонильных групп сопровождается образованием массива плотно расположенных пустот (пор) размерами 3-5 нм, что приводит к искажению планарной структуры графенового слоя и его разделению на локализованные домены π -сопряженной системы, что обуславливает рост удельного сопротивления.

4. Установлено, что присутствие карбоксильных и карбонильных групп в графене приводит к изменению структуры валентной зоны материала. Показано, что симметрия молекулярных орбиталей (МО) модифицирующих карбоксильных и карбонильных групп соответствует симметрии МО молекул муравьиной кислоты и альдегида, соответственно.

Достоверность полученных в диссертации М.К. Рабчинского результатов, основных выводов, заключений и положений сомнений не вызывает. Она обеспечивается корректными экспериментальными приемами решения поставленных задач, сопоставлением с данными других авторов, обращением при истолковании результатов к адекватным физическим моделям. Чрезвычайно ценной представляется практическая направленность по своей сути чисто фундаментальной работы. В частности, в диссертации кратко обсуждаются возможные приложения полученных результатов к созданию газоаналитических мультисенсорных датчиков

Несомненно, что направление работ по изучению свойств модифицированного оксида графена следует развивать. Результаты М.К. Рабчинского могут помочь при дальнейшей разработке научных и практических основ графена с дефектами в институтах и университетах России: ФТИ РАН (С.-Петербург), СПбГУ (С.-Петербург), СПбГПУ (С.-Петербург), МГУ (Москва), ИФТТ РАН (Черноголовка), ИК

РАН (Москва), СПбГЭТУ (С.-Петербург), Университете ИТМО (С.-Петербург), ИПТМ и ОЧМ РАН (Черноголовка).

По диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Интересные результаты диссертации по предельному содержанию азота (4.8 ат. %), карбоксильных и карбонильных групп (~10 ат. %) в исследованных производных графена следовало бы обосновать в больших деталях.
2. Механизм перемещения атомов азота и образования вблизи них дефектов вакансионного типа остался без объяснений.
3. Отличия в механизмах образования пор разного размера в случаях К-си и К-ни модификаций графена также не нашли в диссертации должного внимания.

Следует отметить некоторые мелкие неточности, изредка встречающиеся в тексте диссертации и автореферата. Так, например, на странице 9 автореферата «РФЭ-спектров» дано через дефис, а далее по тексту (стр.10) – уже без. У некоторых библиографических описаний в списке литературы отсутствуют конечные страницы, например, для номеров [181] и [185].

Также, по мнению оппонента, текст перегружен сокращениями и химическими терминами. Было бы проще в работе по физике дать наглядные пояснения, как это сделано самим же автором на рис. 1.2 и рис. 1.8 в диссертации.

Высказанные замечания не ставят под сомнение общую положительную и высокую оценку диссертации М.К. Рабчинского. Рассматриваемая диссертация представляет собой вполне законченное исследование. Ее структура логически обоснована.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Статьи М.К. Рабчинского опубликованы в ведущих отечественных и международных периодических изданиях таких как Физика и Техника Полупроводников, Scientific Reports, Carbon и т.д. Работа прошла апробацию на большом числе конференций и семинаров и хорошо известна специалистам (в диссертации и автореферате упоминается 34 тезиса докладов с участием автора диссертации!). Диссертация хорошо оформлена и находится в полном соответствии с действующими стандартами.

