

**ОТЗЫВ официального оппонента Маврина Бориса Николаевича
на диссертацию на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук
Ерёминой Валентины Александровны
на тему: «Оптические и электрофизические свойства одностенных
углеродных нанотрубок, разделённых по типу проводимости»
по специальности 01.04.21 – «лазерная физика»**

Диссертационная работа Ерёминой В.А. посвящена оптимизации метода разделения одностенных углеродных нанотрубок по типу проводимости (полупроводниковые или металлические фракции) и исследованию оптических и электрофизических свойств выделенных полупроводниковых и металлических фракций одностенных углеродных нанотрубок.

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) являются одномерным физическим объектом, обладающим уникальными свойствами. Актуальны применения ОУНТ в качестве пассивных элементов лазерных устройств, таких как насыщающиеся поглотители и мультипликаторы частот. Также представляет интерес использование нанотрубок в качестве транзисторов, сенсоров или проводящих электродов. Для всех упомянутых применений важен выбор и выделение ОУНТ определённого типа проводимости. Развитию метода разделения таких фракций нанотрубок, а также их характеристики различными методами лазерной оптической спектроскопии и разработке фундаментальных основ создания устройств, базирующихся на металлических или полупроводниковых ОУНТ, посвящена данная работа.

Диссертация Ерёминой В. А. состоит из введения, четырёх глав и заключения, содержит 110 страниц, 54 рисунка, 1 таблицу и 158 ссылок на цитируемую литературу.

Во **введении** рассмотрены актуальность темы диссертационной работы, цели и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость работы, апробация результатов работы, личный вклад автора, защищаемые положения, обоснованность и достоверность результатов. Приведен список публикаций автора по теме диссертации, состоящий из 6 работ в рецензируемых журналах и 9 работ в сборниках тезисов международных конференций.

Первая глава представляет собой детальный обзор научной литературы в области структурных, оптических и электронных свойств ОУНТ. Автор представил краткий четкий анализ современного состояния исследований спектров электронного поглощения и более подробно комбинационного рассеяния света ОУНТ. Рассмотрел возможности спектроскопии с временным разрешением (накачка-зондирование), представил критический анализ существующих методов сортировки ОУНТ по типу проводимости и описал способы измерения электрофизических свойств ОУНТ.

Глава 2 посвящена описанию методов формирования жидких сред на основе ОУНТ с использованием водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ). В работе использованы два типа ОУНТ: синтезированные в лаборатории методом электродугового

разряда и нанотрубки фирмы Tuball, различающиеся диаметрами одностенных нанотрубок. Даны оптимальные концентрации полимеров и ПАВ для эффективного разделения нанотрубок по типу проводимости и способы очистки от посторонних фракций. Рассмотрено влияние температуры и концентрации ПАВ на эффективность выделения полупроводниковых или металлических фракций. Обсужден механизм, обуславливающий процесс разделения продукта синтеза ОУНТ на полупроводниковые и металлические фракции. Изложены условия заполнения ОУНТ хлоридом меди. Также приведены основные параметры установок для получения спектров КРС и электронного поглощения, исследования кинетики релаксации методом накачка-зондирование, рассмотрена технология изготовления сенсоров на основе ОУНТ и условия исследования автоэлектронной эмиссии.

В главе 3 приведены результаты оптических свойств разделенных по типу проводимости ОУНТ. Основной методикой контроля эффективности разделения по типу проводимости явилась спектроскопия электронного поглощения. Автор воспользовался тем, что в области электронного поглощения 400-1100 нм металлические и полупроводниковые ОУНТ имеют полосы поглощения оптических переходов на различных энергиях. Изменяя условия эксперимента (температуру или концентрацию ПАВ), достигнуто выделение полупроводниковой фракции из продукта синтеза ОУНТ с чистотой ~98% и металлических ~80 %. Для оценки степени разделения фракций ОУНТ применялась также спектроскопия КРС. Автор грамотно воспользовался методом резонансного КРС, возбуждая спектры различными длинами волн возбуждения и достигая максимума интенсивности спектра для полупроводниковых или металлических ОУНТ. Обнаружен также высокочастотный сдвиг тангенциальных мод ОУНТ, заполненных хлоридом меди, подтверждая его присутствие в ОУНТ и акцепторные свойства хлорида меди в ОУНТ. Автор также представил карту фотолюминесценции (возбуждение-эмиссия) полупроводниковых ОУНТ, по которой оценены хиральности нанотрубок. Очень интересными и полезными являются результаты исследования кинетики релаксации фотовозбужденных электронов в ОУНТ, разделенных по типу проводимости, методом накачка-зондирование фемтосекундными лазерными импульсами. Этим методом также подтверждена высокая степень разделения ОУНТ на полупроводниковые и металлические фракции, измерены временные зависимости изменения оптической плотности и определены времена релаксации фотовозбужденных электронов в исходных ОУНТ, а также в разделенных полупроводниковых и металлических фракциях

В главе 4 описано изготовление сенсора с транзисторной схемой на основе полупроводниковых ОУНТ для обнаружения канцерогенных молекул 2-хлорфенола и по измеренным вольт-амперным характеристикам оценены предельные концентрации обнаружения 2-хлорфенола. Отмечаются особенности вольт-амперных характеристик полупроводниковых и металлических ОУНТ при автоэлектронной эмиссии.

Выделим наиболее значимые результаты:

Впервые экспериментально проведено разделение синтезированных ОУНТ на полупроводниковые и металлические фракции с большой степенью разделения и с большим количеством получаемого материала. Разработаны оптические методы контроля степени разделения по спектрам электронного поглощения, КРС, фотолюминесценции и методом накачка-зондирование. Впервые измерены пикосекундные времена релаксации фотовозбужденных электронов в разделенных фракциях. Впервые создан газовый сенсор транзисторного типа для детектирования 2-дихлорфенола.

Обоснованность и достоверность результатов подтверждаются применяемыми диссертантом методами оптического контроля. Результаты и выводы диссертационной работы находятся в согласии с экспериментальными и теоретическими данными, опубликованными зарубежными и российскими научно-исследовательскими группами. Экспериментальная работа была проведена на современном оборудовании. Результаты проведенных исследований регулярно выносились на обсуждение в рамках международных конференций, публиковались в международных рецензируемых журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus.

Практическая значимость работы ярко выражена. Возможность использования разделенных по типу проводимости нанотрубок открывает перспективы новых приложений в нано- и оптоэлектронике.

При ознакомлении с научной работой сложилось положительное впечатление о проведенных исследованиях. Их результаты во многом являются пионерскими. Для всесторонней идентификации уникальных материалов, полученных автором, результативно применены различные методы лазерной оптической спектроскопии, позволившие не только идентифицировать полупроводниковую и металлическую фракции нанотрубок, но и выявить особенности их электронной структуры и характерные времена релаксации электронных возбуждений. Автореферат диссертации соответствует её тексту и в полном объёме отражает результаты и выводы диссертационной работы.

Хотелось бы указать на ряд **замечаний** по диссертационной работе.

1. Не указана ошибка измерения степени выделения полупроводниковой фракции 98% по спектрам оптического поглощения, которая может быть обусловлена как точностью регистрации интенсивности спектра, так и применяемым методом оценки по площадям полос поглощения.
2. Спектры КРС металлических ОУНТ (рис. 40), синтезированных электродуговым методом и марки Tuball, сильно различаются по форме контура тангенциальных мод. Нет обсуждения возможных причин этих различий.
3. Заполненные хлоридом меди ОУНТ уже исследовались в литературе. Нет сопоставления результатов и не указано, в чем состоит новизна результатов диссертанта.
4. Отсутствует сравнение концентрационной чувствительности обнаружения 2-хлорфенола предложенным газовым сенсором с известными другими методами.

5. Замечания по оформлению: нет подписи к таблице 1, нет соответствия подписей к рис. 33 и 43 с описанием на графиках, в гл. 2-4 нет ссылок на свои работы, где опубликованы обсуждаемые результаты.

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом им. М. В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 01.04.21 – «Лазерная физика», а также критериям, определённым пп. 2.1 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова, соответствует критериям «Положения о порядке присуждения учёных степеней ВАК (утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842)». Диссертационная работа оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Диссертация Ерёминой Валентины Александровны «Оптические и электрофизические свойства одностенных углеродных нанотрубок, разделённых по типу проводимости» является законченной научно-квалификационной работой, а её автор безусловно заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.21 – «Лазерная физика».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории спектроскопии конденсированных сред
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института спектроскопии
Российской академии наук

МАВРИН Борис Николаевич

Б.Н. Маврин

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 851-02-38, e-mail: mavrin@isan.troitsk.ru

Специальность, по которой защищена диссертация:

01.04.03 «Радиофизика»

Адрес места работы:

108840, г.Москва, г.Троицк, ул. Физическая, 5, Институт спектроскопии РАН

Тел.: +7 (495) 851-0221; e-mail: isan@isan.troitsk.ru

Подпись гнс. Института спектроскопии РАН Б. Н. Маврина удостоверяю:

Учёный секретарь Института спектроскопии РАН

к.ф.-м.н.

Е. Б. Перминов

« 8 » ноября 2018 г.

