

ОТЗЫВ официального оппонента Цебро Виктора Ивановича

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»

Главным в диссертационной работе В.А. Ерёминой безусловно является большая по объёму работа по выбору и отработке (оптимизации) методики разделения по типу проводимости одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) различного диаметра (с акцентом на нанотрубки большого диаметра до 2,3 нм), а также успешное проведение самого процесса разделения с получением чистых (с чистотой не менее 98 %) полупроводниковых и металлических фракций. Полученные фракции были диссертантом идентифицированы и охарактеризованы методами лазерной оптической спектроскопии. Была разработана комплексная процедура диагностики с использованием различных методов лазерной оптической спектроскопии для оценки различных параметров разделённых фракций. Исследована кинетика релаксации фотоэлектронных возбуждений в пленках из ОУНТ, разделённых по типу проводимости; методами оптического поглощения и комбинационного рассеяния света исследованы модифицированные (газофазным заполнением хлоридом меди) пленки ОУНТ и выявлены спектральные особенности, подтверждающие наличие допирования разделённых по типу проводимости полупроводниковых и металлических нанотрубок при их заполнении хлоридом меди, приводящее к смещению уровня Ферми. И, наконец, диссертантом были выполнены еще две работы, демонстрирующие возможности практического применения и использующие электрофизические свойства ОУНТ, разделённых по типу проводимости. Так полупроводниковые ОУНТ были использованы для создания и тестирования газового сенсора тран-

зисторного типа, а на пленках ОУНТ, сформированных из металлических или полупроводниковых нанотрубок, проведено исследование автоэлектронной эмиссии, используя пленки из разделенных по типу проводимости ОУНТ в качестве планарных эмиттеров.

Все это говорит об очень большом объеме выполненной работы, и этот объем более, чем достаточен, для её оформления в виде диссертационной работы на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук. К этому надо добавить, что результаты работы опубликованы в шести статьях в международных журналах и доложены на многочисленных конференциях.

Природа распорядилась так, что в результате синтеза ОУНТ различными методами продуктом такого синтеза является смесь отличающихся хиральностью полупроводниковых и металлических ОУНТ в примерном соотношении 2:1. Ясно, что получение «чистых» полупроводниковых или металлических ОУНТ представляет собой важную задачу, поскольку предоставляет в руки исследователей объекты определенного детерминированного типа, свойства которых отличаются принципиальным образом, что важно как для их изучения, так и для практического использования в тех или иных устройствах. Именно поэтому в последние 10–15 лет в мире активно ведутся работы по разделению ОУНТ на металлические и полупроводниковые, и диссертационная работа В.А. Ерёминой – одна из них. (Отметим, что получение фракций ОУНТ, содержащих нанотрубки определенной хиральности, также является актуальной задачей, но ее рассмотрение и реализация выходит за рамки рассматриваемой работы).

Диссертация В.А. Ерёминой производит хорошее впечатление тем, что в ней органично сочетаются все последовательные этапы проделанной работы:

(1) диссертант сам, потратив львиную долю времени на это, делает себе образцы для исследований (и возможных применений), освоив и оптимизировав для себя быть может самую современную процедуру разделения полупроводниковой и металлической фракций ОУНТ – метод водно-полимерных фаз;

(2) далее, им же, проводится идентификация и характеристика полученных фракций;

(3) и наконец, проводятся оптические и электрофизические исследования (последние на примере возможных вариантов практического применения – химического анализатора с использованием некоего варианта полевого транзистора на полупроводниковых ОУНТ, и варианта планарного эмиттера для автоэлектронной эмиссии из соответствующих пленок ОУНТ). Сюда же следует добавить, что оптические исследования были к тому же выполнены еще и на модифицированных (газофазным заполнением хлоридом меди) пленках ОУНТ с разным типом проводимости.

Диссертация В.А. Ерёминой содержит 110 страниц, 54 рисунка, одну таблицу и список цитируемой литературы из 158 ссылок. По своей структуре она состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Как принято, во введении говорится об актуальности темы, приводятся цели и задачи диссертационной работы, перечисляется полученная в работе научная новизна и отмечается её практическая значимость, указывается апробация работы, перечисляются защищаемые положения.

Первая глава, которая оказывается самой объемной (41 стр. или 49% содержательной части диссертации), содержит подробнейший обзор литературы (146 ссылок), включая обзор некоторых специфических свойств одномерных проводников (например, п.1.4.3. «Модель Томонаги-Латтинжера». Важные для работы части литературного обзора как п.1.2 «Оптические методы исследования ОУНТ» и, особенно, п.1.3 «Сортировка ОУНТ, где обзореваются практически все известные на сегодня методы разделения ОУНТ, как по типу проводимости, так и по хиральности, изложены очень хорошо, и дают много полезной информации читателю, не очень искушенному в данных вопросах.

Вторая глава, посвящённая исследованным материалам и методам проводимых исследований на удивление оказывается очень короткой (5,3 стр.). Понятно, что, как это сейчас происходит практически повсеместно, диссертант использовал в своей работе готовое технологическое, аналитическое и измери-

тельное оборудование различных фирм, но все-таки, на мой взгляд, в тексте должны быть описаны основные принципы и особенности работы соответствующих установок, а не только перечислены их названия. Основной технологической работе диссертанта по разделению ОУНТ – ч 2.3 «Получение чистых полупроводниковых и металлических фракций ОУНТ» – уделено текста чуть меньше страницы.

В третьей главе приводятся результаты исследований оптических свойств разделенных по типу проводимости ОУНТ. И вот здесь в её первой части в купе с результатами лазерной оптической спектроскопии для идентификации выделенных фракций по-существу и описываются детали примененного для разделения метода водно-полимерных фаз, который очень конспективно упомянут в предыдущей методической главе. Положительным моментом является то, что данным методом диссертанту впервые удалось разделить ОУНТ большого диаметра от (до 2,3 нм). В части исследований оптических свойств отдельными разделами проходят: (а) исследование кинетики релаксации фотоэлектронных возбуждений методом «pump-probe» спектроскопии, при этом было получено существенное увеличение времени релаксации для разделенных фракций ОУНТ по сравнению с исходным материалом; и (б) исследование металлических и полупроводниковых ОУНТ, заполненных хлоридом меди. В последнем случае показано, что происходит допирование ОУНТ веществом-акцептором (CuCl) носителей заряда, что приводит к смещению уровня Ферми в ОУНТ в валентную зону.

Последняя четвертая глава диссертации В.А. Ерёминой озаглавленная «Электрофизические свойства разделенных по типу проводимости ОУНТ» по-существу посвящена возможным практическим применениям исследованных нанотрубок. В ней рассматриваются автоэмиссионные свойства ОУНТ, разделенных по типу проводимости, а также свойства изготовленного химического сенсора на 2-хлорфенол, который используется в промышленности и является токсичным и даже канцерогенным веществом. Тем паче изготовление и исследование прототипа такого сенсора является весьма актуальным. И вот здесь уже

применение технологии разделения ОУНТ по типу проводимости является принципиальным потому, что выбранный диссертантом путь использования для этой цели некоего варианта полевого транзистора на основе ОУНТ, требует для его изготовления наличие исключительно полупроводниковых нанотрубок.

В диссертационной работе был изготовлен сенсор в виде полевого транзистора на встречно-штырьевых контактах, на которые наносились полупроводниковые ОУНТ с планарной плотностью 120 мкм^{-2} . Было показано, что чувствительность изготовленного прототипа при воздействии на него 2-хлорфенола и при имеющемся уровне шумов достигает величины $0,01 - 0,001 \%$ с характерным временем отклика порядка 150 секунд. В качестве замечания к этой части работы отметим, что при анализе отклика сенсора диссертант использует изменение подвижности носителей в проводящем канале из ОУНТ. При этом для не активированного (атмосфера чистого азота) сенсора приводятся значения подвижности $17,5 \pm 0,1 \text{ (В} \cdot \text{с)}^{-1}$ (т.е. погрешность порядка $0,6 \%$), определенные по формуле (16) на стр.81. Определение подвижности в данном случае по формуле (16) с такой погрешностью на наш взгляд некорректно, так как в формулу (16) входят геометрические размеры токового канала из многочисленных, хаотически разбросанных по поверхности датчика, нанотрубок и его емкость, величины которых просто не могут быть определены с такой погрешностью. (Отметим также, что в конце стр.81, диссертант сам говорит о непригодности формулы (16) для вычисления подвижности, но совсем по иным причинам.). На наш взгляд, сам факт, что при воздействии $0,01\%$ 2-хлорфенола ток в канале уменьшается примерно в 25 раз (при заданных величинах электрических напряжений, приложенных к транзистору), говорит о хорошей работоспособности датчика и его высокой чувствительности, лежащей в интервале концентраций 2-хлорфенола $0,01 - 0,001 \%$. Это является безусловным достижением диссертационной работы.

В заключительной части последней главы описываются результаты исследований автоэмиссионных свойств ОУНТ, разделенных по типу проводимости. Данная часть работы может быть оставлена без замечаний. Однако все-

таки хотелось бы, чтобы диссертант более ясно высказался о двух вещах. Первое – это о том, что дало новое исследование автоэмиссионных свойств для разделенных нанотрубок по сравнению с тем, что уже известно об исследованиях автоэмиссии ОУНТ другими авторами (работ по автоэмиссии ОУНТ в литературе много). И второе – это о значении обнаруженной диссертантом нелинейности вольт-амперных характеристик в координатах Фаулера-Нордгейма для полупроводниковых нанотрубок. Насколько это может быть важным для практических катодов?

В целом диссертация В.А. Ерёминой производит, как было уже выше сказано хорошее впечатление, прежде всего в силу объема и качества выполненной работы, и полученных принципиально новых результатов. Высказанные по ходу написания этого отзыва замечания несколько не умаляют ее достоинств и значимости. Актуальность проведенных исследований не вызывает сомнений. Представленная к защите диссертация выполнена на высоком научном уровне, ее результаты опубликованы в шести статьях в высокорейтинговых международных научных журналах и доложены на многочисленных конференциях. Проведённые исследования имеют не только фундаментальное значение, но и могут представлять прикладной интерес при создании устройств на основе углеродных нанотрубок.

Считаю, что представленная к защите диссертация Ерёминой Валентины Александровны «Оптические и электрофизические свойства одностенных углеродных нанотрубок, разделённых по типу проводимости», является законченной научно-квалификационной работой. Диссертация удовлетворяет всем требованиям, установленным Московским государственным университетом им. М.В. Ломоносова к данного типа работам. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 01.04.21 – «Лазерная физика», а также критериям пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых 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 положениям № 5 и 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Автор диссертации Ерёмина Валентина Александровна несомненно заслуживает присуждения ей степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.21 – «Лазерная физика».

Официальный оппонент:

кандидат физико-математических наук,
высококвалифицированный ведущий научный сотрудник лаборатории квантового дизайна молекулярных и твердотельных наноструктур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,

Цebro Виктор Иванович

5. 11. 2018

Контактные данные:

тел.: +7 (499) 132-69-01, e-mail: tsebro@sci.lebedev.ru

Специальность, по которой защищена диссертация:

01.04.09 - «Физика низких температур»

Адрес места работы:

119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д. 53, ФИАН

Тел.: +7 (499) 135-42-64; e-mail: postmaster@lebedev.ru

Подпись сотрудника ФИАН В.И. Цebro

удостоверяю

Учёный секретарь Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева
Российской академии наук, кандидат физико-математических наук

Колобов А.В.

« 8 » ноября 2018 г.

