

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Квашнина Дмитрия Геннадьевича «Особенности физико-химических свойств наноструктур на основе графена», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

В настоящее время одними из важнейших материалов для теоретического и экспериментального изучения являются углеродные наноструктуры, в особенности графен и структуры на его основе. Получаемая информация об их свойствах необходима как для экспериментального получения, так и для разработки новых методов синтеза наноструктур и нанообъектов с заранее известными свойствами, отвечающих потребностям сегодняшней науки и техники.

Среди большого набора теоретических методов исследования объектов нанометрового размера можно выделить метод расчета из первых принципов, который позволяет получить набор необходимых свойств исследуемой системы с помощью решения уравнений квантовой механики, не прибегая к дорогостоящим экспериментам.

Диссертант Квашнин Д.Г. представил детальное исследование ряда материалов на основе графена с помощью вышеупомянутого метода. Им были изучены атомная структура, стабильность, электронные свойства и др. Объекты, изученные в работе – периодические сверхрешетки на основе графена, графеновые наноленты и нанохлопья с дефектами, внедренными в их структуру, наноструктуры на основе двухслойного графена, а также ковалентные гетероструктуры состава графен/MoS₂ имеют значительные перспективы для применения в качестве элементов наноэлектроники и являются предметом интенсивного исследования многих научных групп во всем мире, что в полной мере дает обоснование **актуальности** данной работы.

Текст диссертации изложен на 113 страницах машинописного текста, содержит 29 рисунков и список использованных литературных источников из 162 наименований. Результаты диссертации изложены в 24 печатных работах, из которых 8 статей в научных журналах и 16 тезисов конференций. Основные положения диссертации полностью представлены в опубликованных работах.

Исследование свойств материалов на основе графена является относительно молодой областью материаловедения, которая, в настоящее время находится на этапе стремительного развития. Графен и материалы на его основе являются одними из главных объектов изучения, поскольку их уникальные электронные и механические свойства позволяют в перспективе использовать их в большом наборе области технологии. Именно данным структурам, а также их аналогам другого состава посвящена основная часть диссертации.

Д.Г. Квашниным проведено исследование электронных свойств частично гидрированного графена с периодическим расположением атомов водорода. Для случая малых концентраций впервые предсказан общий характер

изменения ширины запрещенной зоны в зависимости от геометрического расположения гидрированных областей. Показано, что ширина запрещенной зоны зависит от расстояния между вышеописанными областями согласно закону $m=3p+2$, где m – расстояние между гидрированными областями, p – целое число. Если индекс m удовлетворяет данному соотношению, то структура является полупроводником, в обратном случае, запрещенная зона снижается до нуля. Данный эффект был расширен для случая частично фторированного графена, а так же для графена с периодическим замещением атомов углерода на участки гексагонального нитрида бора.

Проведено детальное изучение процесса формирования квантовых точек на поверхности графеновых нанолент. Получено, что в зависимости от типа краев наноленты характер роста квантовых точек может значительно отличаться. Так, для нанолент с краями типа зигзаг рост квантовых точек имеет нуклеативный (островковый) характер, в то время как для нанолент с краями типа кресло имеет место линейный характер роста. Важно отметить, что линейный характер роста трансформируется в нуклеативный при увеличении ширины ленты от 4 нм. Проведено исследование их электронных свойств в зависимости от формы и размера.

Также диссертантом впервые проведено исследование эмиссионных и транспортных свойств графеновых нанолент и нанохлопьев в зависимости от размера и типа дефектов и типа примесных атомов в их структуре. Квашниным Д.Г. получено, что наличие моновакансии приводит к увеличению плотности тока по сравнению с бездефектной лентой, в то время как дефект Стоуна-Уэльса приводит лишь к незначительному изменению плотности тока вне зависимости от ориентации дефекта. Показано, что наличие примесей азота приводит к резкому снижению работы выхода на 0.3 эВ. Также получено, что работа выхода уменьшается с увеличением размера нанохлопьев и стремится к работе выхода с графеновых нанолент.

Кроме наноструктур на основе монослоя графена автором впервые исследованы наноструктуры на основе двухслойного графена с периодически расположенными гексагональными дырками. Детальное исследование атомной структуры, стабильности и процесса формирования данных объектов показало, что после формирования гексагональных дефектов в обоих слоях, происходит спонтанное соединение слоев по границе дефектов, что приводит к формированию полой структуры. В ходе исследований электронных свойств Дмитрием Геннадьевичем получена зависимость ширины запрещенной зоны от геометрических параметров структур. Показано, что с увеличением расстояния между дефектами ширина запрещенной зоны стремится к нулю.

Также автором впервые предложена модель ковалентной гетероструктуры на основе графена и монослоя MoS_2 , слои в которой соединены посредством промежуточного слоя из атомов металла. Д.Г. Квашниным предложен возможный способ формирования таких нанообъектов, изучена атомная структура и стабильность. Детальное изучение процесса взаимодействия стоннионных атомов молибдена с поверхностью MoS_2 показало, что процесс деко-

рирования поверхности MoS_2 является энергетически выгодным и возможно только при малых концентрациях атомов металла. Также получено, что атомная орбиталь d_z^2 дополнительных атомов молибдена между слоями графена и MoS_2 ответственна за формирования связи между ними.

Результаты диссертационной работы имеют фундаментальное и **практическое** значение, являются крайне важными и перспективными для нанoeлектроники и физики наночастиц, и могут быть использованы в научных институтах и центрах при интерпретации экспериментов по синтезу и изучению наноструктур.

Достоверность и обоснованность основных положений и выводов обеспечивается тщательным выбором методов расчета, обусловленным пределами их применимости, а также сравнением полученных данных с доступными теоретическими и экспериментальными результатами, полученными в других научных группах.

По содержанию работы можно сделать следующие замечания:

1. В главе 3 отсутствует физическое обоснование неоднородного распределения электронной плотности графена с графовыми островками в случае гексагональных дефектов (рис. 3.3в) и однородного распределения в случае дефектов типа «ванна» (рис. 3.3г). Хотя графовые островки обоих типов нарушают равномерную сетку π -связей и образуют квантовые точки, поляризующие двумерную поверхность. Отсутствует физическое обоснование зависимости ширины запрещенной зоны частично гидрированного графена по правилу $m=3p+2$.
2. В главе 4 проведено исследование контролируемого создания квантовых точек на графеновых нанолентах. В качестве критерия нуклеативного или линейного характера адсорбции атомов водорода на поверхности кристаллита использована величина энергии адсорбции. Однако реакционная способность нанолент определяется также энергией активации процесса адсорбции атомарного водорода, которая в работе не рассчитывалась. Активационный барьер может способствовать тому, что присоединение водорода эффективнее будет происходить не на ближайших соседях, а на вторых, третьих и т.д.
3. В главе 5 для изучения электронного строения полупроводниковых графеновых нанолент с вакансией и дефектом Стоуна-Уэльса использовался метод функций Грина с начальным гамильтонианом теории функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом PBE. Однако в работе не обоснован выбор базиса атомных орбиталей и псевдопотенциала Troullier-Martin. Результаты квантово-химических расчетов порою сильно зависят от выбранного атомного базиса.
4. В главе 6 изучен процесс формирования двухслойного графена с периодически расположенными дырками в поверхности, фактически рассчитана энергия активации данного процесса как функция расстояния между атомами на границах соседних слоёв структуры. Однако из работы не ясен физический смысл отрицательного значения активационного барьера.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертаци-

онной работы. Диссертация Дмитрия Геннадьевича Квашнина представляет законченный, добротный труд, выполненный на высоком научном уровне. По каждой главе и работе в целом имеются выводы. В работе решены сложные и важные задачи по изучению электронных и транспортных свойств графеновых структур, перспективных для нанотехнологий материалов. Работа прошла надежную апробацию: результаты опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных журналах и неоднократно докладывались на всероссийских и международных конференциях.

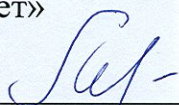
Диссертация отражает содержание опубликованных работ, а автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор, Дмитрий Геннадьевич Квашнин заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия (физико-математические науки).

Официальный оппонент:

Профессор кафедры теоретической
физики и волновых процессов
ФГАОУ ВПО «Волгоградский
государственный университет»

д.ф.-м.н., профессор


(подпись)

/ Лебедев Николай Геннадьевич /
(расшифровка)

«30» ноября 2015 г.

400062, г. Волгоград, пр-т Университетский, 100

тел.: (8442) 460-812

E-mail: lebedev.ng@mail.ru



Подпись <u>Лисовская Н.В.</u>	заверяю
Ученый секретарь федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Волгоградский государственный университет»	
<u>Лисовская</u>	Н.В. Лисовская
«30» <u>ноября</u>	20 <u>15</u> г.