

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СПЕКТРОСКОПИИ
Российской академии наук
(ИСАН)

142190, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д. 5
Тел. +7 495 851 0579, факс +7 495 851 0886
isan@isan.troitsk.ru, www.isan.troitsk.ru

11.11.2015г № 11221-02-2171

На № _____

Председателю совета по защите
диссертаций на соискание ученой
степени кандидата наук, на соискание
ученой степени доктора наук
Д501.001.50, на базе Московского
государственного университета имени
М. В. Ломоносова
проф., д.х.н. Немухину А. В.

В соответствии с п. 23 Постановления №842 от 24.09.2013г. "О порядке присуждения ученых степеней" ФГБУН Института спектроскопии Российской академии наук направляет Вам отзыв на диссертационную работу **Квашнина Дмитрия Геннадьевича**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04-физическая химия (физико-математические науки) на тему: "Особенности физико-химических свойств наноструктур на основе графена".

Ученый секретарь

ФГБУН Института спектроскопии РАН

к.ф.-м.н.



Е. Б. Перминов

“УТВЕРЖДАЮ”

**ВРИО директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
“Институт спектроскопии
Российской академии наук”
д. ф. - м. н., проф. Задков В. Н.**



«11» ноября 2015 г.

О Т З Ы В

ведущей организации 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
(физико-математические науки)

Теоретическое исследование атомной структуры и предсказание свойств двумерных наноструктур является в настоящее время важной и актуальной задачей современного материаловедения. В диссертации Д. Г. Квашина "Особенности физико-химических свойств наноструктур на основе графена" проводится актуальное, детальное исследование электронных и транспортных свойств новых наноструктур на основе графена, таких как частично гидрированный графен, графеновые наноленты, нанохлопья и слоистые структуры на основе графена в зависимости от типов дефектов и концентрации примесных атомов. Исследование было проведено с помощью теории функционала электронной плотности и ряда приближений с использованием периодических граничных условий. Данный метод хорошо зарекомендовал себя при описании атомной структуры и физических свойств

наноструктур различного состава, в том числе и двумерных наноструктур. Для описания атомной структуры и электронных свойств наноструктур, содержащих большое количество атомов в элементарной ячейки было применено приближение сильной связи, которое также зарекомендовало себя при описании электронных свойств ковалентно связанных материалов.

В первой главе диссертации автор приводит обзор имеющейся литературы, посвященной исследованию данной проблемы.

Во второй главе приведено описание применяемых в работе методов и приближений.

В третьей главе автором было проведено детальное исследование новых наноструктур на основе графена, таких как, частично функционализированный графен, представляющий собой поверхность графена с периодически расположенными функционализированными областями. Впервые получены зависимости ширины запрещенной зоны от размера и взаимного расположения функционализированных областей. Показано, что ширина запрещенной зоны находится в сильной зависимости от расстояния между функционализированными областями вдоль направления типа зигзаг, и подчиняется правилу $m = 3p + 2$, 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. Также показано, что при одинаковом значении концентрации сторонних атомов на поверхности, рассматриваемые структуры могут проявлять как полупроводниковые, так и полуметаллические свойства.

В четвертой главе автором впервые был детально исследован процесс формирования квантовых точек на поверхности графеновых нанолент при помощи последовательного процесса гидрирования поверхности в зависимости от типа их краев и ширины. Показано, что процесс гидрирования находится в сильной зависимости от типа краев наноленты.

Так, процесс гидрирования наноленты с краями типа зигзаг имеет нуклеативный характер, в то время как гидрирование нанолент типа кресло демонстрирует линейный характер (водородная линия растет от одного края ленты к другому). Однако, стоит отметить, что линейный характер меняется на нуклеативный при увеличении ширины ленты свыше 4 нм. Проведено детальное исследование зонной структуры в зависимости от ширины водородного участка, с целью определить минимально возможную ширины, при которой проявляются свойства квантовых точек. Данная ширина была определена равной 4 Å. Получено, что с увеличением ширины водородного участка ширина запрещенной зоны также увеличивается и стремится к величине для полностью гидрированной ленты.

В пятой главе автор рассматривает влияние примесей и дефектов различного рода на электронные, эмиссионные и транспортные свойства графеновых нанолент. Впервые были детально исследованы зависимости вольтамперных характеристик графеновых нанолент с внедренными структурными дефектами, такими как моновакансия, дефект поворота связи Стоуна-Уэльса и гидрированный участок. Получено, что рассчитанные значения плотности тока для графеновых нанолент с моновакансией в 3 раза выше, чем значения токов в бездефектной графеновой наноленте при равных значениях прикладываемого напряжения. Впервые изучена зависимость работы выхода с графеновых нанолент и нанохлопьев от типа примесных атомов и типа функционализации краев. Получено, что наличие примесных атомов бора в структуре нанолент приводит к увеличению значения работы выхода на 0.5 эВ, в то время как примеси азота снижают работу выхода на 0.3 эВ.

В шестой главе автором было проведено исследование новых слоистых наноструктур на основе двухслойного графена с периодически расположенными гексагональными дырками. Автором был предложен возможный способ получения таких наноструктур, проведена оценка их стабильности. Получено, что после формирования гексагональных дырок в

обоих слоях происходит спонтанное соединение слоев по их границам, в результате чего, формируется полая замкнутая структура. Детально исследована зависимость ширины запрещенной зоны от геометрических параметров рассматриваемых объектов. Показано, что изменение геометрических параметров двухслойных наноструктур приводит к изменению их проводимости от полупроводниковой до металлической. Увеличение расстояния между гексагональными дырками приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и стремлению ее значения ширине запрещенной зоны двухслойного графена.

В седьмой главе автор уделяет внимание исследованию новых ковалентных гетероструктур на основе графена и MoS_2 , в которых слои связаны посредством промежуточного слоя из атомов металла. Д. Г. Квашнин провел детальное изучение существующих параметров, описывающих электронные конфигурации атомов молибдена с целью корректно описать взаимодействие сторонних атомов молибдена с поверхностью MoS_2 . В результате было получено, что процесс декорирования поверхности MoS_2 атомами молибдена является энергетически выгодным. На основе полученных данных автором было проведено моделирование возможного способа формирования таких объектов, оценена стабильность атомной структуры. Детально изучена электронная структура и получено, что дополнительные атомы молибдена приводят к формированию дополнительных энергетических уровней вблизи энергии Ферми и формированию дополнительного проводящего канала.

С использованием методов расчета из первых принципов в рамках теории функционала электронной плотности были получены новые данные об особенностях электронных свойств частично функционализированного графена, о возможности формирования квантовых точек на поверхности графеновых нанолент путем последовательного гидрирования, изучены транспортные и эмиссионные свойства графеновых нанолент и нанохлопьев

и их зависимости от дефектов, детально изучена атомная структура новых слоистых полупроводниковых наноструктур, предсказаны их электронные свойства. Полученные данные позволяют сделать ряд важных выводов о физических и функциональных свойствах рассмотренных наносистем. Поэтому актуальность работы Д. Г. Квашнина сомнений не вызывает.

Достоверность результатов диссертации обеспечивается тщательным обоснованием применения методов. Расчет тестовых данных в полной мере совпадает с результатами экспериментальных и теоретических работ в условиях их применимости. Достигнута достаточная точность расчетов, проверенных на ранее исследованных структурах. Ограничения и приближения, принятые в работе полностью обоснованы и отражены в полном объеме.

Отметим, что в диссертации остались нераскрытыми следующие вопросы:

1. В третьей главе исследование работы выхода с графеновых нанолент и нанохлопьев с зигзагным типом краёв проведено с помощью метода DFT, без учета спинового состояния. Однако, известно, что зигзажные наноленты в основном состоянии проявляют антиферромагнитные свойства. В диссертации ничего не сказано о проведении и результатах спин-поляризованного расчета и его влиянии на работу выхода.
2. Помимо зависимости электронных свойств наноструктур на основе двухслойного графена от размера и расстояния между дырками, важным фактором может являться зависимость от наличия топологических дефектов в процессе формирования структуры.
3. В шестой главе исследования автор употребляет термин "гексагональная дырка" и ассоциирует его с механически сформированным отверстием - дефектом, в то время как термин "дырка" в физике тесно связан с электронно-дырочной проводимостью.

4. Были ли рассмотрены другие ориентации графена относительно слоя MoS_2 ? Насколько сильно зависят свойства гетероструктуры от ориентации?

Впрочем, приведенные замечания не снижают весьма высокий научный уровень диссертации и являются скорее пожеланиями для будущей работы.

В диссертации Д. Г. Квашнина проведено детальное описание атомной структуры и предсказание электронных и транспортных свойств новых наноструктур на основе графена и получен ряд интересных и оригинальных результатов. Уровень диссертации вполне соответствует уровню современных передовых научных работ по данной тематике. Результаты диссертационной работы Дмитрия Геннадьевича Квашнина важны для наноэлектроники и физики наночастиц и могут быть использованы в ВГОУ ВПО "Московский физико-технический институт (государственный университет)", ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, ФГБНУ Технологическом институте сверхтвердых и новых углеродных материалов, ФГБУН Институте биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, национальном исследовательском технологическом институте «МИСиС», научном исследовательском центре "Курчатовский институт" и других научных институтах и центрах при интерпретации экспериментов по получению и изучению наноструктур.

Основные результаты работы опубликованы в 24 печатных работах, из которых 8 - статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК России и 16 тезисов докладов, представленных на международных и всероссийских научных конференциях. Основные положения диссертации полностью представлены в опубликованных работах.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Работа является законченной и выполнена автором самостоятельно на высоком научном уровне. Все задачи, поставленные в работе, всецело решены. Диссертация Дмитрия Геннадьевича Квашнина представляет собой добротное научное исследование и вносит важный вклад в изучение электронных и транспортных свойств новых графеновых структур, перспективных для нанотехнологий материалов. Д. Г. Квашнин проявил понимание проблем современного материаловедения, показал высокий уровень владения вычислительными методами, средствами вычислительной техники.

Диссертационная работа "Особенности физико-химических свойств наноструктур на основе графена" соответствует всем требованиям "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор, Дмитрий Геннадьевич Квашнин, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 - Физическая химия (физико-математические науки).

Отзыв заслушан и одобрен на заседании лаборатории спектроскопии наноструктур Института спектроскопии РАН, протокол №2 от «11» ноября 2015г.

Зав. лабораторией спектроскопии наноструктур

ФГБУН «Институт спектроскопии

Российской академии наук»

142190, Москва, г.Троицк

ул. Физическая, 5

к.ф.-м.н., профессор МФТИ

Тел: (495)851-08-81

e-mail: lozovik@isan.troitsk.ru

Подпись зав.лаб. спектроскопии наноструктур Института спектроскопии РАН

проф.Ю.Е.Лозовика подтверждаю

Ученый секретарь ИСАН, к.ф.-м.н

Ю.Е.Лозовик

Перминов Е.Б.

