

## ОТЗЫВ

на соискателя ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.11 – физика полупроводников

**Борознина Сергея Владимировича**

Диссертация Борознина С.В. «Углеродные наноструктуры с примесными атомами бора: исследования строения и свойств» посвящена актуальным исследованиям, связанным с изучением и систематизацией знаний о влиянии концентрации (количества) примесных атомов бора на электронное строение и физико-химические свойства углеродных нанотрубок, выявлением закономерностей изменения физико-химических характеристик углеродных нанотрубок при замещении в них части атомов углерода атомами бора. Данное исследование позволит установить принципы управления различными свойствами такого класса полупроводниковых наноструктур.

Соискателем проанализированы механизмы модифицирования углеродных нанотрубок замещающими атомами бора с образованием структур различной конфигурации, влияние граничной и поверхностной функционализации активными химическими группами на особенности адсорбционных и проводящих характеристик получившихся наносистем, а также их сенсорной активности в отношении атомов и ионов щелочных металлов и атомов газовой фазы. Установлены основные параметры внешней и внутренней сорбционной активности получившихся наносистем в отношении различных атомов и молекул.

Установлено, что замещение 50 % атомов углерода однослойных углеродных нанотрубок типа зигзаг примесными атомами бора приводит к стабильности ширины запрещенной щели так называемых ВС нанотрубок, не зависящей от их диаметра, обеспечивая полупроводящий характер их свойств. Замещение 25 % атомов углерода атомами бора обнаружило, что такие  $BC_3$  нанотрубки по своим свойствам становятся ближе к чистым углеродным нанотрубкам в случае атомного упорядочения вида А и показывают независимость электронного строения от диаметра, как и нанотрубки с содержанием бора и углерода в равных концентрациях для вида Б. Таким образом, теоретически доказана возможность управления

проводимостью нанотрубок введением различного количества (в процентном эквиваленте) атомов бора.

Установлено, что при появлении на поверхности углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора, вакансионного дефекта происходит изменение ширины запрещенной щели системы по сравнению с бездефектными одномерными наноструктурами. То есть управление сорбционными и проводящими свойствами возможно не только за счет различных концентраций примесных атомов бора, но и при изменении их взаимной ориентации с атомами углерода на поверхности нанотрубки.

Исследованы и определены особенности адсорбции газовых атомов на поверхности углеродных и бороуглеродных нанотрубок, а также проведен анализ внутреннего заполнения углеродных и бороуглеродных нанотрубок атомами водорода, описаны и приведены сравнительные физико-химические и электронно-энергетические характеристики данных процессов.

Доказана возможность образования стабильных комплексов при сорбции атомов металлов на внешнюю поверхность углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора и установлено, что введение в углеродные нанотрубки примесных атомов бора приводит к изменению электронно-энергетических свойств нанокompозита и позволяет точно локализовать участки присоединения атомов металлов, что может быть крайне важно при проектировании и создании нанoeлектронных устройств.

Соискателем проведено исследование механизмов внутреннего заполнения боросодержащих нанотрубок атомами металлов и установлено, что при малых содержаниях примесных атомов бора ( $BC_5$ -нанотрубки) наблюдается более эффективное заполнение нанотрубок, чем для концентрации атомов бора 25%. Анализ зарядового распределения установил, что при взаимодействии боросодержащих нанотрубок с атомами металлов происходит перенос электронной плотности от них на атомы нанотрубки, что приводит к появлению дополнительных носителей зарядов, при этом качественно механизмы интеркалирования углеродных и бороуглеродных нанотрубок атомами металлов достаточно похожи.

Также соискателем были проведены исследования величин энергетической щели для углеродных графеноподобных нанослоев, механизм перемещения вакансионного дефекта по поверхности углеродных нанослоев с различным содержанием примесных атомов бора для различных вариантов расположения вакансионных дефектов. Выявлены основные электронно-энергетические характеристики данных процессов.

Была проанализирована сенсорная активность углеродных и бороуглеродных нанотрубок с различными граничными и поверхностными модификациями функциональными группами в отношении атомов щелочных металлов. Определена селективность данных наносистем и выявлены наиболее эффективные комбинации, а также даны рекомендации для дальнейшего использования подобных наносистем в качестве элементов сенсорных устройств.

Все теоретические расчеты выполнены в рамках моделей молекулярного и ионно-встроенного ковалентно-циклического кластеров с использованием расчетных методов MNDO и DFT, экспериментальные исследования получены на высокоточном технологичном оборудовании Волгоградского государственного университета с использованием современных физико-химических методов анализа.

**Научно-практическая значимость работы** заключается в расширении и уточнении существующих знаний о свойствах нанотрубок, являющихся полупроводниковыми системами для наноэлектроники, а именно, в разработке способов управления сорбционной активностью нанотубулярных структур для создания, в числе прочего, сенсорных устройств, высокочувствительных к наличию различных соединений или отдельных атомов, ионов или молекул, позволяющих выполнять идентификацию веществ или диагностику, в том числе медицинского характера для определения заболеваний человека по анализу выдыхаемого воздуха. Результаты диссертационной работы могут быть использованы для объяснения экспериментальных данных и для выбора направления экспериментальных исследований с учетом теоретических предсказаний.

Данной проблемой Борознин С.В. начал заниматься после окончания обучения в Волгоградском государственном университете, при поступлении в аспирантуру. За эти годы Борознин С. В. смог широко раскрыть тему своего исследования. Об интересе к результатам его работы со стороны научного сообщества свидетельствуют отечественные и зарубежные публикации соискателя в высокорейтинговых журналах с высоким импакт-фактором, качественные выступления на многочисленных международных и всероссийских конференциях. По результатам диссертационного исследования опубликовано более ста работ, среди 38 статей, входящих в БД Scopus и Web of science, 15 статей в журналах из Перечня ВАК РФ, 2 монографии, 2 базы данных, 2 учебных пособия. Основные результаты

диссертации докладывались и обсуждались на 43 всероссийских и международных конференциях, проводимых на территории Российской Федерации и в других государствах. За время своей научной деятельности Борознин С.В. являлся руководителем двух грантов Президента РФ и гранта РФФИ.

Материалы работы включены в отчет по следующим проектам и грантам:

Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, проект «Комплексное исследование строения, физико-химических свойств и применения композитов на основе углеродных и неуглеродных наноструктур» (2009 – 2011), проект «Исследование строения, физико-химических и динамических свойств композитных углеродо- и боросодержащих наноматериалов, в том числе биосовместимых полимерных материалов для медицинских нужд» (2012-2013); Государственный контракт с Администрацией Волгоградской области, проект «Разработка промышленных технологий наноуровня на основе исследования основных свойств углеродосодержащих наноматериалов и изучения возможностей сканирующей микроскопии» (2009), Научный грант ВолГУ (2012), Государственный научный грант Волгоградской области «Исследование строения и свойств композитных углеродо- и боросодержащих наноматериалов, в том числе биосовместимых полимерных материалов» (2013), Государственный заказ Министерства образования и науки № 3.2067.2011 «Исследование строения, физико-химических и динамических свойств наноструктур» (2012-2014), Государственная работа Министерства науки и образования «Проведение научно-исследовательских работ (фундаментальных научных исследований, прикладных научных исследований и экспериментальных разработок)», проект «Исследование строения и физико-химических свойств композитных наноструктурных материалов, в том числе полимерных наносистем» (№ 252, 2014 – 2016 гг.), грант Российского фонда фундаментальных исследований "Разработка научных основ перспективных технологий на основе введения углеродных нанотрубок, улучшающих эксплуатационные характеристики созданных новых материалов: улучшение характеристик ГСМ путем введения углеродных нанотрубок" (№ НК 15-48-02314, 2015-2016 гг.), грант Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК-1735.2017.8 "Наноустройства на основе боросодержащих наносистем: структура, свойства, особенности применения" (2017-2018), грант РФФИ

совместно с Администрацией Волгоградской области № 18-42-343009, р\_мол\_а «Разработка базиса научных основ перспективных технологий на основе углеродо- и боросодержащих наноструктур, улучшающих сенсорные свойства новых материалов: улучшение селективности приборов за счет заданной атомной структуры и модифицирующих добавок», грант Президента РФ № МК-1758.2020.8 «Исследование влияния борных примесей на полупроводниковые свойства углеродных нанотубулярных систем для прогнозирования их применения в создании устройств нанoeлектроники, включая сенсорные приборы».

Все результаты, изложенные в диссертации, получены непосредственно автором. Разработка моделей нанотрубок и нанослоев, содержащих примесные атомы бора, моделирование процессов внешней адсорбции атомов металлов и газов, а также механизмов миграции вакансии по поверхности нанообъектов, выбор расчетного метода и условий модельного эксперимента выполнены автором лично. Формулировка выводов о зависимости физико-химических свойств исследуемых нанообъектов от содержания примесных атомов бора, а также результаты исследования сенсорных свойств модифицированных функциональными группами нанотрубок обсуждались с научным консультантом. Для систематизации и сравнительного анализа влияния атомов бора на сенсорные свойства нанотрубок были использованы результаты, полученные в ряде совместных работ с соавторами.

Борознин С.В. является сложившимся научным исследователем, способным генерировать и реализовывать научные идеи, вести самостоятельные научные исследования, получать, анализировать и описывать научные результаты.

Считаю, что Борознин Сергей Владимирович достоин степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.11 – физика полупроводников.

Научный консультант:

Профессор, доктор физико-математических наук,

Директор института

Приоритетных технологий ВолГУ

И.В. Запорожкова