

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе и цифровому развитию ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»
доктор физ.-мат. наук, профессор



Короновский Алексей Александрович

«18» апреля 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

Борознина Сергея Владимировича

«Углеродные наноструктуры с примесными атомами бора: исследования строения и свойств»,

представленную на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

по специальности 1.3.11 – Физика полупроводников

Актуальность темы диссертации

Известно, что электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок (УНТ) сильно зависят от их размера и хиральности. Однако при получении УНТ данные параметры не всегда можно получить с необходимой точностью, поэтому для управления физико-химическими свойствами УНТ используют внедрение примесных атомов. Но есть ряд ограничений для элементов, замещающих атомы углерода в гексагональных ячейках, поскольку это необходимо реализовывать таким образом, чтобы не нарушалась одномерность, кривизна и равновесность квантовых состояний системы. Данные механизмы, как правило, называют «функционализацией поверхности» или «функционализацией замещения». Одним из основных элементов, применяемых для функционализации углеродных нанотрубок, является бор. Однако в настоящее время не представлены исследования, связанные с изучением и систематизацией знаний о влиянии концентрации примесных атомов бора на электронное строение и физико-химические свойства углеродных нанотрубок. Выявленные в ходе выполнения диссертационной работы закономерности изменения физико-химических характеристик углеродных наноструктур позволит предложить принципы управления ими путем проведения реакций замещения атомарного углерода на атомы бора. Поэтому выполненные исследования, посвященные получению и систематизации знаний о влиянии

примесных атомов бора на электронно-энергетическое строение, адсорбционные, проводящие и сенсорные свойства нанотрубок и планарных углеродных наноструктур графена, важны и актуальны.

Структура диссертации и ее основное содержание

Представленная на рассмотрение диссертация изложена на 362 страницах текста, состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы из 254 наименований, содержит 51 таблицу и 164 рисунков.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, его научная новизна, сформулированы положения, выносимые на защиту, кратко изложено содержание диссертации.

В первой главе представлен обзор публикаций, посвященных особенностям получения углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора. Проанализированы экспериментальные работы по исследованию свойств содержащих борные примеси углеродных нанотрубок. Подробно рассмотрены эффекты, связанные с проведением реакции замещения и их влияние на проводящие свойства углеродных нанотрубок. Особое внимание уделено влиянию примесных атомов бора на сорбционные процессы, проходящие в углеродных нанотрубках. Также рассмотрен механизм постепенного увеличения концентрации примесных атомов бора в углеродной нанотрубке и сформулирован вывод, что минимальной концентрацией, при которой возможно равномерное диспергирование бора по всей площади нанотрубки, является 15%. Завершается глава выводом о необходимости систематизации исследований и составлении теоретического базиса, позволяющего делать прогнозы о влиянии на физико-химические свойства и электронное строение углеродных одномерных и двумерных наноструктур.

Во второй главе обосновывается целесообразность выбора кластерного подхода для исследования наносистем, содержащих в себе примесные атомы бора, для решения исследовательских задач диссертации. Представлены методы теоретического изучения строения и свойств углеродных наноструктур, использованные при выполнении диссертационной работы. Рассмотрены некоторые особенности полуэмпирических и неэмпирических методов расчета. Особое внимание уделено описанию и обоснованию выбора базисных наборов метода DFT, наиболее предпочтительных при расчетах углеродных наноструктур. Также приведены основные данные из зонной теории твердых тел. Выделены основные функционалы, используемые для проведения квантово-химических расчетов, а также приведены обоснования для использования различных моделей, используемых для достижения целей диссертационного исследования.

Третья глава включает в себя результаты исследования особенностей строения и энергетических характеристик углеродсодержащих наноструктур с примесными атомами бора.

Четвертая глава посвящена моделированию сорбционных процессов в отношении газовых атомов для углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора.

Пятая глава описывает влияние примесных атомов бора на внешнюю, внутреннюю и регулярную адсорбцию атомов металлов в углеродных боросодержащих нанотрубках.

Шестая глава представляет собой подробный анализ исследований, графеноподобных нанослоев. Смоделировано перемещение вакансии в нанослоях, содержащих различную концентрацию примесных атомов бора. На основании проведенных модельных экспериментов сделан вывод о возможности реализации активационной проводимости в графеноподобных нанослоях, содержащих примесные атомы бора. Также была установлена зависимость изменения ширины запрещенной зоны от концентрации примесных атомов бора, что позволило оценить возможность использования боросодержащих углеродных нанослоев в качестве фотонных кристаллов.

Глава семь посвящена изучению сенсорных свойств углеродных нанотрубок, содержащих примесные атомы бора.

Научная новизна диссертационной работы

В диссертационной работе впервые были получены следующие научные результаты:

1. Построены модели и выполнены теоретические исследования в рамках теории функционала плотности с применением функционала B3LYP и оптимального для данных систем базисного набора 6-31G углеродных нанотрубок с равномерным распределением примесных атомов бора, взятым в различных концентрациях (15%, 25%, 50%), и впервые выявлена обратная зависимость ширины запрещенной щели от степени легирования, согласующаяся с экспериментальными данными о проводящем состоянии боросодержащих нанотрубок, что доказывает корректность построенных моделей.

2. Впервые построена модель углеродной нанотрубки, содержащей более 15% примесных атомов бора, и проведено исследование особенностей взаимодействий таких нанотрубок с атомами водорода, кислорода, хлора и фтора, что позволило выявить увеличение числа адсорбционных центров на поверхности нанотрубок с ростом концентрации примесных атомов бора.

3. Впервые установлена зависимость между концентрацией примесных атомов бора в углеродных нанотрубках и высотой потенциального барьера,

возникающего при интеркалировании наноструктур атомами водорода, кислорода, хлора и фтора, а именно, выявлено, что с увеличением примесных атомов бора происходит уменьшение высоты потенциального барьера.

4. Проведен модельный эксперимент процесса взаимодействия атомов металлов лития, калия и натрия с углеродными нанотрубками, содержащими различные концентрации примесных атомов бора (15%, 25%, 50%), установивший, что увеличение количества атомов примеси приводит к увеличению количества адсорбционных центров на поверхности нанотрубки, а при внутреннем заполнении нанотрубки высота потенциального барьера на пути внедряющегося атома металла уменьшается при увеличении концентрации атомов бора.

5. Впервые построены модели и выявлена прямая зависимость ширины запрещенной зоны ΔE_g графена от концентрации примесных атомов бора в нем (с увеличением количества бора происходит увеличение величины ΔE_g), что согласуется с экспериментальными данными, установившими полупроводящий характер бороуглеродных нанослоев.

6. Впервые изучен механизм и доказана возможность использования графеновых нанослоев, содержащих примесные атомы бора, в качестве материалов, обладающих структурной периодичностью расположения атомов в них. Обнаружено, что с увеличением количества примесных атомов бора происходит снижение энергии активации процесса перемещения вакансии по поверхности графена, модифицированного атомами бора.

7. Впервые предложены и построены модели краевого и поверхностного модифицирования углеродных нанотрубок с содержанием примесных атомов бора более 15% и проведена систематизация зависимости данного процесса от количества примесных атомов бора. Установлено, что при проведении легирования атомарным бором повышается энергия взаимодействия модифицированных нанотрубок с атомами металлов.

8. Впервые проведена систематизация электронных и физико-химических свойств углеродных нанотрубок и графена, содержащих примесные атомы бора.

Практическая значимость диссертационной работы

Результаты, полученные в ходе диссертационного исследования для модифицированных бором углеродных наноструктур, вносят существенный вклад в научное направление по исследованию и созданию нового класса устройств наноэлектроники и наносенсорики на основе применения новых бороуглеродных материалов. Результаты диссертационной работы могут быть использованы для физической трактовки экспериментальных данных в

различных нанотехнологических экспериментах. Новизна научных положений позволяет классифицировать ее как крупное научное достижение в области физики полупроводников, подтверждая ее научную значимость.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в рамках диссертации основных результатов и сделанных на их основе выводов обеспечивается использованием многократно апробированных в мировой практике квантово-химических расчетов методов MNDO и DFT (теории функционала плотности), применением корректных функционалов и использованием соответствующих базисных наборов, а также удовлетворительным соответствием расчетных данных, полученных в диссертационной работе, результатам экспериментальных работ и теоретических исследований других ученых, опубликованным в международных рецензируемых изданиях.

Личный вклад соискателя

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. Для систематизации и сравнительного анализа влияния атомов бора на сенсорные свойства нанотрубок были использованы результаты, полученные в ряде совместных работ с соавторами.

Оформление диссертации, публикации и апробация

Диссертация имеет логично построенную структуру, написана ясным профессиональным языком, ее содержание соответствует сформулированным целям и задачам исследования. Результаты диссертационной работы многократно были доложены и обсуждались на конференциях всероссийского и международного уровней. По материалам диссертации опубликовано достаточное количество статей: 52 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 41 статья в изданиях, включенных в международные базы цитирования Web of Science и SCOPUS. Автореферат диссертации и публикации правильно и полно отражают содержание работы.

Замечания по диссертационной работе:

1. Энергетические спектры изучаемых в диссертационной работе бороуглеродных структур были получены в рамках квантово-химических расчетов с использованием кластерных моделей. Но хорошо известно, что

результаты кластерных моделей отличаются от характеристик реальных кристаллических тел. Поэтому использовать для физических выводов такие понятия, как ширина запрещенной зоны, энергия связи, проводимость можно лишь условно.

2. В пунктах диссертации, посвященных сопоставлению результатов модельных и реальных экспериментов, приводятся данные для нанотрубок большего диаметра, чем описанные в диссертационной работе. При этом в диссертации не объясняется допустимость подобного сравнения.

3. Применение термина «фотонный кристалл» к монослою модифицированного бором графена не вполне соответствует определению этого физического термина, как высокоупорядоченного материала с периодической модуляцией диэлектрической проницаемости, поскольку для графена такое макроскопическое понятие, как «диэлектрическая проницаемость», не определено.

4. Положения, выносимые на защиту, сформулированы общими словами и не содержат конкретных численных характеристик исследуемых явлений, что придает им неопределенность и затрудняет понимание их научной новизны.

Однако сделанные замечания не снижают положительной оценки работы, так как не затрагивают ее основные положения и выводы.

Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа Борознина С.В. является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований и их интерпретации получены новые результаты, совокупность которых можно квалифицировать как решение крупной научной задачи, имеющей важное значение для физики полупроводников. Работа выполнена на высоком научном уровне. Поставленная в работе цель достигнута, сформулированные задачи диссертации решены, основные результаты работы обладают научной новизной. Выводы и результаты обоснованы и достоверны. В целом диссертационная работа и автореферат написаны строгим научным языком, имеют четко прослеживаемую логику изложения. Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертации. Тематика выполненных исследований соответствует паспорту специальности 1.3.11 – Физика полупроводников, а именно пунктам:

1. Физические основы методов получения полупроводниковых материалов, композитных структур, структур пониженной размерности.

2. Структурные и морфологические свойства полупроводниковых материалов и композитных структур на их основе.

3. Примеси и дефекты в полупроводниках и композитных структурах.
4. Поверхность и граница раздела полупроводников, полупроводниковые гетероструктуры, контактные явления.

17. Моделирование свойств и физических явлений в полупроводниках и структурах.

В целом, по актуальности и уровню решения поставленных задач, объему выполненных исследований, научной новизне, достоверности, практической значимости полученных результатов и выводов диссертационная работа Борознина С.В. «Углеродные наноструктуры с примесными атомами бора: исследования строения и свойств» соответствует критериям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском технологическом университете "МИСИС"», а ее автор – Борознин Сергей Владимирович заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.11 – физика полупроводников.

Диссертация была заслушана и обсуждалась на расширенном научном семинаре Научно-технологического центра "Микро- и наноэлектроника" Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского 11 апреля 2023 г. (протокол № 1/Д) с приглашением сотрудников Института физики и Инновационно-технологического кластера СГУ. На заседании присутствовало 8 человек, из них 4 д.ф.-м.н., 3 к.ф.-м.н. Результаты голосования по проекту отзыва: «за» - 8, «против» - нет, «воздержалось» - нет.

Руководитель НТЦ "Микро- и наноэлектроника"
ФГБОУ ВО "Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н.Г. Чернышевского"
д.ф.-м.н., старший научный сотрудник

тел.: +7-927-621-86-28

e-mail: suchkov.s.g@mail.ru

Сучков Сергей Сергеевич



Адрес: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», сокращенно «ФГБОУ ВО СГУ имени Н.Г. Чернышевского», 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83, 8452-261696, rector@sgu.ru, www.sgu.ru