

УТВЕРЖДАЮ

Директор

Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки

“Институт общей физики

им. А.М. Прохорова РАН”

академик РАН Щербаков И.А.

«29» февраля 2016 г.



ведущей организации о диссертационной работе

КВАШНИНА Александра Геннадьевича

«Особенности образования новых квазидвумерных наноструктур и их физические свойства»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по  
специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Выбранная диссертантом тема представляет интерес для современного материаловедения. С активными разработками в области квантово-химических методов расчёта стало возможным проведение теоретических экспериментов, которые позволяют предсказывать структуру и физические свойства нанообъектов с высокой точностью. Диссертация Квашнина А.Г. посвящена вопросу исследования новых квазидвумерных наноструктур методами теории функционала электронной плотности и методами классической молекулярной механики, а также детальному исследованию новых свойств уже известных углеродных наноструктур, таких как фуллерены и углеродные нанотрубки. Изучение физических свойств и предсказание условий стабильности данных квазидвумерных наноструктур важно для экспериментальной и теоретической физики конденсированного состояния, поскольку на основе полученных результатов возможно произвести оценку условий экспериментального получения наноструктур с уже описанными характеристиками.

В настоящее время современная наука и технология требуют проведения исследований физических свойств объектов нанометровых размеров. Перспективы развития электроники и области композиционных материалов связаны с возможностью получения наноструктур с заранее известными свойствами. Теоретическое моделирование с использованием вычислительных методов квантовой механики является областью современного материаловедения, позволяющее решить указанные проблемы.

Диссертационная работа Квашнина А.Г. посвящена теоретическому исследованию физических свойств новых перспективных двумерных и квазидвумерных наноструктур. Методами расчета из первых принципов в рамках теории функционала электронной плотности с использованием эмпирических многочастичных потенциалов были получены новые данные об атомной структуре, стабильности, электронных и механических свойствах изучаемых наноструктур. Актуальность работы Квашнина А.Г. не вызывает сомнений, поскольку полученные данные позволяют сделать ряд важных выводов о физических и функциональных свойствах рассмотренных наносистем. Достоверность представленной информации также не



вызывает сомнений, поскольку автором были использованы современные, проверенные и аттестованные квантово-химические методы.

**Целью** диссертационного исследования А. Г. Квашнина является теоретическое исследование новых физических эффектов в известных  $sp^2$ -гибридизованных углеродных структурах, а также изучение структуры и свойств новых квазидвумерных  $sp^3$ -гибридизованных наноструктур методами теории функционала электронной плотности и эмпирических потенциалов.

Представленная работа имеет все необходимые элементы научной новизны. Так, в диссертационном исследовании впервые был предсказан эффект графитизации в неуглеродных сверхтонких пленках со структурой каменной соли. Предсказанный эффект расщепления тонких пленок кубической фазы был детально исследован на примере образования графеноподобных пленок хлорида натрия. Объяснена причина графитизации, связанная с преимущественным влиянием электрического дипольного момента, направленного перпендикулярно поверхности (111), дестабилизирующего пленку. Кроме того, были изучены механические и электронные свойства пленок в зависимости от толщины. Также в работе были проведены исследования стабильности сверхтонких углеродных пленок, и была построена фазовая диаграмма сосуществования многослойного графена и сверхтонкой  $sp^3$ -гибридизованной углеродной пленки различной толщины. Исследовано влияние химической адсорбции адатомов на поверхности многослойного графена на фазовый переход в сверхтонкую углеродную пленку.

Также впервые было проведено детальное исследование и описание флексоэлектрического эффекта для всех типов  $sp^2$ -гибридизованных углеродных наноструктур, таких как фуллерены, углеродные нанотрубки и графеновые наноконусы.

#### **Научная и практическая значимость результатов диссертационного исследования:**

Исследования процесса расщепления неуглеродных тонких пленок с различной кристаллической структурой позволили предсказать возможность существования новой графеноподобной фазы хлорида натрия, которая, как было показано в работе, стабильна только в виде сверхтонких пленок нанометровой толщины.

Моделирование процесса образования алмазных нанокластеров посредством взаимодействия функционализированного антрацитового угля с электронным лучом просвечивающего электронного микроскопа позволило объяснить экспериментально наблюдаемый эффект. Было показано, что решающую роль в образовании кластеров алмазов играет водород, который при взаимодействии с электронным лучом образует химические связи с углеродом образца, что изменяет гибридизацию атомов углерода, и, в дальнейшем, приводит к соединению слоев антрацита в алмазный кластер.

Исследования новых квазидвумерных наноструктур – сверхтонких углеродных пленок нанометровой толщины – позволяют получить данные об их физических свойствах и стабильности, а также об условиях их экспериментального получения путем сжатия многослойного графена или посредством химической адсорбции адатомов на поверхность многослойного графена

Воспроизводимость всех полученных результатов обеспечивалась сравнением полученных теоретических данных с соответствующими и доступными экспериментальными



результатами. В совместной теоретическо-экспериментальной работе сравнение проводилось со сторонними данными.

**Диссертация является самостоятельной работой**, обобщающей результаты, полученные лично автором и в соавторстве с научным руководителем. Постановка задач, выбор методик расчета, обсуждение результатов осуществлялось непосредственно автором и обсуждалось с научным руководителем. В совместных работах вклад автора в результаты исследований является определяющим.

Все результаты, приведенные в диссертации, опубликованы в 11 статьях в международных и отечественных журналах, входящих в список ВАК, доложены на 14 международных конференциях, как в российских, так и в зарубежных научных центрах.

**Структура** работы обладает логическим единством. Она включает в себя введение, шесть глав, и заключение в форме выводов. Объем диссертации составляет 132 страницы, включая список литературы, 3 таблицы и 52 рисунка. Список цитированной литературы содержит 149 наименований, включая публикации автора по теме диссертации. Во введении сформулированы цель и основная задача исследования, а также обоснована актуальность проводимых исследований, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена литературному обзору, где приводятся основные данные о наиболее изученных двумерных материалах различного состава. Описаны структура и классификация известных двумерных материалов, их электронные и механические свойства, а также способы экспериментального получения. Вторая часть первой главы посвящена теории функционала электронной плотности (DFT), являющейся основным методом, используемым в диссертационной работе.

**Во второй главе** исследована возможность существования новых квазидвумерных углеродных наноструктур на основе многослойного графена. Рассматривается атомная структура сверхтонких алмазных пленок с различной кристаллографической ориентацией поверхностей, а также исследуется стабильность углеродных пленок со структурой кубического алмаза и со структурой лонсдейлита. Исходя из данных квантово-химических расчетов, описывается метод построения фазовой диаграммы сосуществования многослойного графена и сверхтонкой углеродной пленки в зависимости от толщины. Показано, что адсорбирование адатомов на поверхность многослойного графена приводит к уменьшению давления фазового перехода многослойного графена в сверхтонкую углеродную пленку.

Представленные результаты представляют несомненный интерес для экспериментаторов, специализирующихся на синтезе и изучении свойств наноматериалов на основе углерода.

**В третьей главе** дается объяснение процесса экспериментальной трансформации антрацита в алмазные кластеры посредством химически индуцированного фазового перехода. На основе экспериментальных результатов, где полученные кластеры алмаза имели преимущественно поверхность (111), в теоретическом исследовании рассматривался фазовый переход графитовых кластеров в нанокластеры алмаза, ограниченные поверхностью (111). Полученные результаты моделирования позволяют сделать вывод, о том, что активационный барьер перехода графитового кластера в алмазный кластер будет иметь место только для кластеров больше 14 нм, в то время как меньшие частицы могут быть получены только химической функционализацией графеносодержащих материалов.



**В четвертой главе** проведено изучение и описание механических и электронных характеристик сверхтонких  $sp^3$ -гибридизованных углеродных пленок, как со структурой алмаза, так и со структурой лонсдейлита. Исследованы особенности влияния структуры и типа поверхности на физические свойства. Кроме того, было исследовано поведение сверхтонких пленок при критических деформациях. Для этого плёнки одинакового радиуса с жестко закрепленными краями продавливались полусферой из неподвижных атомов, имитирующей индентер атомно-силового микроскопа. Продавливание плёнок проводилось с шагом 0.2 Å. На каждом шаге проводилась оптимизация геометрии методом сопряженного градиента. По полученным данным строилась зависимость глубины прогиба пленок от их толщины и вычислялась двумерная константа упругости.

Были исследованы электронные свойства в зависимости от количества слоев и типа поверхности. Полученная ширина запрещенной зоны для гидрированных плёнок оказалась меньшей, чем для графана, алмаза и лонсдейлита и уменьшалась с увеличением количества слоёв, что свидетельствовало о существовании минимума в зависимости ширины запрещенной зоны от количества слоёв. Такой нелинейный эффект в зависимости ширины запрещенной зоны для исследуемых структур может быть объяснен поверхностными электронными состояниями и эффектом квантового ограничения. В процессе увеличения толщины плёнки доля поверхности уменьшается, и поверхностные эффекты перестают играть определяющую роль, вследствие чего электронные свойства плёнок будут стремиться к свойствам алмаза.

**В пятой главе** проведено описание общего эффекта графитизации двумерных материалов с различной кристаллической структурой и различным составом. Были рассмотрены соединения со структурой алмаза (C, Si), цинковой обманки (BN, BP, SiC) и каменной соли (NaCl). Было показано, что все исследуемые типы структур подвержены эффекту расщепления.

Процесс графитизации сверхтонких пленок ионного состава был детально исследован на примере структуры хлорида натрия. Проводилось детальное исследование гексагональной фазы хлорида натрия, после чего было получено, что кубические B1-NaCl пленки тоньше 8-ми слоев являются нестабильными и спонтанно переходят в графитоподобные (G-NaCl) гексагональные пленки с ABC упаковкой слоев. В работе было показано, что основной причиной нестабильности кубических пленок является нескомпенсированный электрический дипольный момент, ориентированный перпендикулярно поверхности пленки (111), что приводит к увеличению поверхностной энергии, и делает поверхность нестабильной. В дополнение к исследованиям стабильности объемных и наноразмерных фаз хлорида натрия также были детально исследованы механические и электронные свойства этих материалов.

Данные результаты представляют несомненный интерес для разработки новых технологий на основе неуглеродных низкоразмерных материалов.

**В шестой главе** проведено изучение флексоэлектрического эффекта в различных  $sp^2$ -гибридизованных углеродных наноструктурах. Была построена зависимость флексоэлектрического дипольного момента от размера наноструктур на примере углеродных наноконусов. Подтверждено, что предложенная и описанная методика позволяет оценить величину флексоэлектрического дипольного момента для всех типов углеродных наноструктур. В работе исследовались углеродные нанотрубки различных диаметров и молекулы фуллеренов, и было показано, что величина флексоэлектрического атомного дипольного момента зависит от кривизны структуры и подчиняется линейному закону – чем больше кривизна структуры, тем больший дипольный момент в ней возникает.



Во второй части исследовались структуры с более низкой симметрией– графеновые наноконусы с углами при вершине равными  $112.9^\circ$ ,  $83.6^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $38.9^\circ$  и  $19.2^\circ$ . В результате исследований была получена зависимость флексоэлектрического дипольного момента конуса от его длины, а также от угла при вершине.

Диссертация А.Г. Квашнина является завершенной научно-квалификационной работой в актуальной области изучения наноструктур различного состава. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для разработки перспективных элементов наноустройств и технологий. Выводы и рекомендации, полученные в ходе выполнения работы, достаточно обоснованы.

При знакомстве с работой возникли следующие **вопросы и замечания**.

1. Термин "графитизация", встречающийся в тексте диссертации и автореферата, примененный к описанию процесса расслоения неуглеродных пленок не является общепринятым, и, по возможности, должен быть заменен на соответствующий синоним, являющийся общепринятым термином.
2. При описании структуры пленок используется слово "сверхтонкие", однако критерий толщины, при которой пленки можно считать сверхтонкими, автором не определен. Следует или ввести определение, или избегать употребления этого термина.
3. В диссертации не проведено описание тестирования методов расчета на предмет описания ван-дер-Ваальсова взаимодействия между слоями многослойного графена или графита, которое могло существенно повлиять на полученные результаты.


Тем не менее, отмеченные недостатки не снижают научную и практическую ценность диссертационного исследования. Автореферат диссертации и публикации автора в полной мере отражают ее основное содержание и позволяют судить о степени полноты и законченности работы в соответствии с поставленными автором целями.

Результаты диссертации **могут быть использованы** в ТИСНУМ, МФТИ, ИБХФ им. Н.М. Эммануэля РАН, ИОФ им. А.М. Прохорова РАН и других научных институтах и центрах.

Работа отвечает критериям Положения ВАК РФ о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор А.Г. Квашнин заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07- физика конденсированного состояния.

Диссертация доложена и обсуждена на семинаре лаборатории спектроскопии наноматериалов Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН 25 ноября 2015 г. Отзыв на диссертацию утвержден на Ученом совете Отдела светоиндуцированных поверхностных явлений Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН « 16 » декабря 2015 г.

Зав. лабораторией спектроскопии наноматериалов  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
«Институт общей физики  
им. А.М. Прохорова РАН»  
119991 г. Москва, ул. Вавилова, 38  
к.ф.-м.н.  
e-mail: [elobr@kapella.gpi.ru](mailto:elobr@kapella.gpi.ru)



Елена Дмитриевна Образцова