

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Бобенко Надежды Георгиевны

на диссертационную работу Баркова Павла Валерьевича

*«Закономерности распределения заряда и электронного транспорта в тонких пленках наносетчатого графена, в том числе модифицированного карбоксильными группами»*, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности **1.3.5. – Физическая электроника**.

**Актуальность темы диссертационной работы.** Диссертационная работа Баркова П.В. посвящена изучению электронно-энергетических и электропроводных свойств тонких пленок исходного и модифицированного наносетчатого графена. В настоящее время данный материал является одним из наиболее обсуждаемых в научной литературе среди углеродных наноматериалов, как обладающий многообещающими электронными, механическими и тепловыми свойствами. Наносетчатый графен уже сейчас применяется в различных приложениях наноэлектроники и энергетики. Одним из главных достоинств наносетчатого графена является возможность управления величиной его энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости путем изменения кристаллической структуры материала. Это позволяет уже сейчас применять данный материал в качестве электропроводящего канала в устройствах физической электроники, в том числе нанотранзисторах. Для расширения границ применимости структур наносетчатого графена в электронике, например, в сенсорике, необходимо проведение дополнительных исследований, посвященных выявлению способов управления физическими свойствами материала. Современные методы компьютерного моделирования позволяют детально исследовать изменения электронных характеристик и физико-химических свойств наносетчатого графена при варьировании размеров отверстий, расстояний между ними и его последующей модификации. Использование данных методов способствует установлению новых физических закономерностей и раскрытию механизмов протекания физических явлений в таких наноструктурах на атомарно-квантовом уровне.

В связи с вышесказанным тема диссертационной работы Баркова П.В. является актуальной для дальнейшего развития физической электроники.

**Цель исследования** заключается в установлении закономерностей физических явлений транспорта электронов и перераспределения плотности электронного заряда в тонких пленках наносетчатого графена с круглыми отверстиями диаметром ~1.2 нм, немодифицированных и модифицированных атомами водорода и карбоксильными группами, с позиции использования таких пленок в устройствах микро- и наноэлектроники, в том числе в сенсорах. Достижению поставленной цели способствует решение **трех задач**, составляющих содержание глав диссертации.

**Анализ содержания диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы (99 наименований). Диссертация изложена на 138 страницах, содержит 10 таблиц и 51 рисунок.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы исследования, новизна, научная и практическая значимость, а также подтверждается достоверность полученных результатов, формулируются цель и задачи исследования, представлены основные научные положения, выносимые на защиту, а также приводятся сведения об апробации результатов работы и список публикаций по теме диссертации.

**Первая глава** диссертации посвящена описанию методологических основ проведенного исследования. Обосновывается выбор используемых для решения задач диссертации методов моделирования и дается описание их физико-математических основ.

**Вторая глава** диссертации содержит сведения об особенностях атомного строения суперъячеек исследуемых пленок наносетчатого графена, их метрических и топологических параметрах. В данной главе также представлены результаты расчётов электронно-энергетических и электропроводных характеристик пленок с варьируемыми размерами суперъячеек немодифицированного наносетчатого графена. Выявлены закономерности изменения плотности электронных состояний, электропроводности и функции пропускания в зависимости от ширины шейки наносетчатого графена в  $x$  и  $y$  направлениях и дана физическая интерпретация полученных результатов.

**Третья глава** диссертации посвящена исследованию модификации краевых атомов отверстий наносетчатого графена атомами водорода и влиянию различных типов H-модификации на электронные и электропроводные свойства исследуемых пленок. Приведены результаты детального анализа полученных данных.

**Четвертая глава** диссертации дает информацию об особенностях электронного транспорта и перераспределения электронной плотности заряда в пленках наносетчатого графена, модифицированного карбоксильными (COOH) группами, при посадке на его поверхность различного количества молекул воды и аммиака. В данной главе также проведена экспериментальная валидация расчетов сопротивления функционализированного наносетчатого графена, показавшая хорошее качественное согласие теоретических и экспериментальных результатов.

Основные результаты работы и выводы подробно сформулированы в **заключении**.

### **Научная новизна полученных результатов**

В диссертационной работе получен ряд оригинальных научных результатов в области изучения особенностей атомного и электронного строения наносетчатого графена, а также выявлены закономерности протекания тока в данных графеновых структурах. К числу наиболее приоритетных научных результатов, дополняющих опубликованные ранее результаты исследований наносетчатого графена других авторов, можно отнести следующие:

1. Выявлена анизотропия электропроводности тонких пленок наносетчатого графена с увеличивающейся шириной шейки (минимального расстояния между атомами соседних отверстий) в зависимости от выбора направления электронного транспорта (вдоль направления «зигзаг» или вдоль направления

- «кресло» листа графена), обусловленная неравномерным распределением локальной плотности электронных состояний (LDOS) по атомам суперъязычки в обоих направлениях увеличения ширины шейки.
2. Установлен осциллирующий характер изменения энергетической щели пленок наносетчатого графена при последовательном увеличении ширины шейки в направлении «зигзаг» листа графена. При этом максимальные значения энергетической щели достигаются при шаге изменения ширины шейки, кратном трем.
  3. Предложена оригинальная методика проведения в рамках *in silico* исследования модификации наносетчатого графена функциональными группами, основанная на определении энергетически выгодных мест посадки для групп путем анализа распределений избыточного заряда на атомах наносетчатого графена, и прошедшая экспериментальную апробацию на примере модификации материала СООН-группами.
  4. Получены новые знания о влиянии типа модификации краевых атомов отверстий пленок наносетчатого графена атомами водорода на их электронные свойства и анизотропию электропроводности. В частности, впервые показано, что  $sp^3$ -гибридизация электронных облаков всех краевых атомов отверстия наносетчатого графена позволяет «включать» транспорт электронов в одном направлении (вдоль направления «кресло» листа графена) и полностью «выключать» в противоположном направлении (вдоль направления «зигзаг» листа графена).
  5. Показано, что сопротивление пленки наносетчатого графена с круглыми отверстиями диаметром  $\sim 1.2$  нм, модифицированного СООН-группами, при посадке на его поверхности комбинации молекул воды и аммиака увеличивается почти вдвое по сравнению с сопротивлением модифицированного СООН-группами наносетчатого графена в отсутствие воды и аммиака.

#### **Обоснованность и достоверность защищаемых научных положений и выводов**

Научные положения и выводы, сформулированные в диссертационной работе, являются в достаточной степени обоснованными. Их достоверность подтверждается качественным и количественным совпадением результатов расчета электрических сопротивлений, энергии Ферми и энергетической щели пленок наносетчатого графена, модифицированного карбоксильными группами, с данными натуральных экспериментов, выполненных соавторами научных работ соискателя. Используемые в работе высокоточные квантовые методы расчетов, позволяющие варьировать параметры для описания углеродных и углерод-водородных соединений, ранее хорошо зарекомендовали себя при решении подобных задач для близких материалов. Также полученные в диссертационной работе результаты прошли широкую апробацию на международных и всероссийских конференциях. Ряд полученных научных результатов

опубликован в авторитетных отечественных и зарубежных высокорейтинговых научных изданиях, в том числе уровня Q1-Q2.

**Замечания по диссертационной работе.** По содержанию работы могут быть сделаны следующие замечания:

1. Во второй главе диссертационной работы исследованы зависимости плотности электронных состояний и электропроводности при совместном увеличении ширины шейки наносетчатого графена вдоль направлений «зигзаг» ( $W_x$ ) и «кресло» ( $W_y$ ). Однако, диапазон изменения  $W_x$  ограничивается 1.24нм, а  $W_y$  -1.85нм. Думаю, что исследование влияния совместного увеличения  $W_x$  и  $W_y$  в большем диапазоне величин на плотность электронных состояний и электропроводность также представляет научный интерес, так как подобные структуры соответствуют экспериментально получаемому наносетчатому графену.

2. Во второй главе также исследованы LDOS для суперячеек с  $W_x$  в диапазоне 0.74-2.22 нм и  $W_y$  при значениях 0.99-3.55 нм. Обнаружено существование между соседними отверстиями «зеленых дорожек» в направлении «кресло» и «синих» в направлении «зигзаг». Однако, из работы не ясно, будут ли существовать «дорожки» при дальнейшем увеличении значений  $W_x$  и  $W_y$ ?

3. В третьей главе диссертационной работы описывается методика *in silico* модификации краевых атомов отверстия наносетчатого графена функциональными COOH группами, первый шаг которой заключается в присоединение одной гидроксильной группы к краевому атому углерода с наиболее отрицательным зарядом. Однако, согласно полученному в работе распределению зарядовой плотности на краю отверстия существует несколько атомов углерода с одинаково большим избыточным зарядом  $-0.2267e$ . Рассмотрение нескольких сценариев присоединения на первом шаге двух и более COOH групп к краевым атомам углерода с одинаково большим избыточным зарядом, возможно, позволило бы получить дополнительные результаты о механизме функционализации наносетчатого графена COOH группами.

Указанные замечания носят уточняющий характер и не ставят под сомнение общий высокий уровень диссертационной работы.

### **Общая оценка диссертационной работы.**

Диссертационная работа Баркова П.В. содержит решение актуальной задачи физической электроники, заключающейся в выявлении способов топологического управления электронными и электропроводными свойствами тонких пленок наносетчатого графена с круглыми отверстиями нанометрового диаметра, а также установлении закономерностей электронного транспорта и перераспределения заряда в таких пленках. В диссертационной работе получены оригинальные результаты, вносящие весомый вклад в создание устройств физической электроники на базе подобных наноструктур, в частности элементов транзисторной техники и сенсорных устройств.

Диссертационная работа написана ясным языком, имеет логически выстроенную структуру, содержит достаточное для понимания количество иллюстраций и таблиц. Автореферат диссертации в полной мере отражает ее содержание.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 12 печатных работах, из них 7 работ в изданиях из перечня ВАК при Минобрнауки России, включая 6 работ в журналах, входящих в международные информационно-аналитические базы данных и системы научного цитирования Web of Science и/или Scopus, 5 – в трудах и сборниках всероссийских и международных конференций.

С учетом вышесказанного считаю, что диссертационная работа «Закономерности распределения заряда и электронного транспорта в тонких пленках наносетчатого графена, в том числе модифицированного карбоксильными группами» соответствует всем требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а её автор, Барков Павел Валерьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.5. – Физическая электроника.

научный сотрудник лаборатории физики нелинейных сред Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики прочности и материаловедения

Сибирского отделения Российской академии наук, кандидат физико-математических наук (01.04.07. – Физика конденсированного состояния).

Адрес: 634055, г. Томск, пр. Академический, 2/4, Телефон: +7 (3822)286-814,

E-mail: [nbobenko@ispms.ru](mailto:nbobenko@ispms.ru)

21 октября 2022 г.

*Н.Бобенко*

Бобенко Надежда Георгиевна

Подпись к.ф.-м.н. Бобенко Надежды Георгиевны удостоверяю

Ученый секретарь ИФПМ СО РАН, к.ф.-м.н.

21 октября 2022 г.

*Матвеева*

Матвеева Наталья Юрьевна



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН).

Адрес: 634055, г. Томск, пр. Академический, 2/4

Телефон: +7 (3822) 49-18-81

E-mail: [root@ispms.tomsk.ru](mailto:root@ispms.tomsk.ru)