

**Отзыв официального оппонента
на диссертационную работу Кочаева Алексея Ивановича
«Многомасштабное моделирование физических характеристик
двухслойных ковалентно-связанных бор-углеродных гетероструктур» на
соискание ученой степени доктора физико-математических наук по
специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния**

Физические свойства двумерных наноаллотропов углерода, кремния, бора, азота, железа, хрома, золота, а также других химических элементов в настоящее время интенсивно исследуются как отечественными, так и зарубежными учеными. Двумерные материалы могут значительно отличаться от своих объемных предшественников электрическими, механическими, оптическими, тепловыми и другими важными характеристиками. В ряде случаев измеренные подвижности носителей заряда, деформирующий упругий отклик, коэффициенты оптического поглощения, коэффициенты теплопроводности принимают значения, недостижимые даже для самых передовых широко используемых материалов. Однако разработка конкретных устройств, учитывающих эти особенности, связана с необходимостью формировать контакты между двумерными материалами или размещать двумерные материалы на специальные подложки. Естественно, что при этом свойства уединенных слоев будут меняться. В меньшей степени такая изменчивость свойств относится к получившим широкое освещение Ван-дер-Ваальсовым вертикальным гетероструктурам, в большей – к ковалентно-связанным структурам. Из-за более сильного электронного взаимодействия можно ожидать сильного изменения физических свойств двумерных материалов в ковалентно-связанных вертикальных гетероструктурах. Фактически речь уже может идти о совершенно-новых структурах с новыми свойствами. Например, при вдавлении многослойного графена, размещенного на подложке карбида кремния, возникает алмазоподобное двухслойное соединение с несвойственным этим материалам упругим откликом. Образующаяся пленка становится чрезвычайно твердой, превосходящей по жесткости объемный алмаз. Пример бор-нитридных бислойных материалов свидетельствует о том, что при их пассивации может происходить образование межслойных ковалентных связей с последующим изменением типа проводимости с изоляционного на проводниковый. Таким образом, радикальная изменчивость физических свойств вертикальных гетероструктур, сформированных из химически межслойно-связанных двумерных материалов, требует детальнейшего изучения и понимания. В данном контексте и с учетом явной нехватки экспериментальных данных исследования свойств новых ковалентно-связанных бор-углеродных вертикальных гетероструктур безусловно являются полезными, актуальными и своевременными.

Диссертационное исследование соискателя посвящено нескольким бор-углеродным вертикальным гетероструктурам: борофен-графеновому и борофен-графениленовому бислоям, их пассивированным и дефектным состояниям, а также вопросам их практического использования в качестве полупроницаемых мембран в осмотических и нанофлюидных приложениях. Автором выдвинуты теоретические положения, охватывающую широкую область назначения бор-углеродных вертикальных структур: от указаний условий их синтеза до расчета конкретных характеристик осмотических устройств. Во-первых, новый и значимый вывод о том, что возникновение ковалентных связей между парой двумерных материалов с сильно рассогласованными параметрами решеток и неодинаковой симметрией возможно без воздействия на них со стороны внешнего давления или пассивации. И как следствие предотвращение динамической нестабильности плотноупакованного борофена не с помощью его размещения на массивных подложках, а при непосредственном осаждении на графен. Во-вторых, важный результат действия пассивирующих атомов на противоположные стороны борофен-графенового бислоя. Впервые показано, что для сохранения (упрочнения) химического связывания между плотноупакованным борофеном и графеном, пассивировать можно только графеновую сторону этой двухслойной гетероструктуры. В противном случае межслойные ковалентные связи должны разрушаться взамен химической сорбции атомами бора атомов пассивирующего вещества. Кроме того, пассивировать борофен-графеновую структуру со стороны графенового слоя водородом, а со стороны борофенового – фтором не рекомендуется из-за возникающей динамической неустойчивости образующегося соединения. В-третьих, при условии периодической сквозной перфорации борофен-графенового бислоя произойдет атомная перегруппировка с сопутствующим образованием борофен-графениленовых пористых паттернов. Установлен нелинейный характер зависимости ширины запрещенной зоны борофен-графениленового бислоя от растяжения в плоскости. Показано также как не допустить перехода борофен-графенового бислоя в борофен-графениленовый: автором диссертации предложен способ полной поверхностной пассивации водородом, а выполненные расчеты подтвердили ожидаемый эффект. Большое внимание уделено вопросам стабильности бор-углеродных вертикальных гетероструктур. В-четвертых, разработана модель ионного переноса через поры в борофен-графеновой гетероструктуре. Из-за высокой селективной способности борофен-графеновых мембран перспективно их использовании в осмотических и нанофлюидных приложениях, а с учетом последних достижений в области биосовместимых нанотехнологий – еще и в области нанофлюидных нейронных сетей. Сравнение с доступными экспериментальными данными свидетельствует о ряде преимуществ по сравнению с нанотубулярными бор-нитридными и планарными сульфид-молибденовыми структурами, среди которых отдельно можно выделить выпрямительный характер ионного потока через поры в рассматриваемых бор-

углеродных вертикальных гетероструктурах. Таким образом, представленная диссертационная работа имеет все признаки научной новизны и практической значимости.

Обоснованность научных положений опирается на используемый в расчетах подход, объединяющий результаты квантово-механических расчетов, метод молекулярной динамики и континуальную теорию упругости, а также на доступные экспериментальные данные. В связи с этим используемая в названии и содержании диссертации терминология «многомасштабное моделирование» выглядит вполне оправданной.

Содержание диссертационной работы изложено на 286 страницах и организовано стандартным для подобного типа работы образом: введение, литературный обзор (глава 1), описание работы и полученных результатов (главы 2–7), заключение, благодарности, список сокращений и условных обозначений, список литературы, дополнительный табличный и иллюстративный материал (приложения А–Д), список публикаций автора (приложение Е).

Во введении описывается актуальность представленного исследования, его назначение, новизна и значимость; ставится цель, формулируются задачи и выносимые на защиту теоретические положения; указываются используемые методы и подходы; перечисляются издания и конференции, в которых излагались и апробировались результаты исследования.

Глава 1 посвящена описанию известных вертикальных гетероструктур, основу которых составляют Ван-дер-Ваальсовы структуры, подробно описаны характерные для них физические особенности, а также способы их трансформации в структуры, удерживаемые силами не Ван-дер-Ваальсовой природы. Анализ современного состояния тематики позволил сделать вывод о том, что ковалентное связывание внутри многослойных структур возникает, как правило, между парой двухслойных однородных материалов при приложении внешнего давления или при пассивации поверхности.

Глава 2 посвящена описанию теоретических принципов квантово-механических вычислений и выбору подходящего приближения для надежных и производительных процедур оптимизации геометрических параметров атомных ячеек и расчета физических характеристик моделируемых материалов.

Глава 3 посвящена описанию идеи использования квантово-механических вычислений энергий когезии и формирования, динамической матрицы и компонентов тензора модулей упругости в качестве, соответственно, энергетического, динамического и механического критериев устойчивости предсказываемых соединений с заданными свойствами. Для удовлетворения этим критериям энергия когезии должна быть величиной положительной, в фононном спектре элементарной ячейки рассматриваемого материала не должно быть отрицательных частот, а компоненты модулей упругости должны удовлетворять определенным взаимосвязанным условиям. Представленная

система критериев может быть использована для любых периодических атомных систем.

Глава 4 посвящена описанию нескольких подходов к вычислению компонентов модулей упругости, необходимых для проверки механического критерия устойчивости. Приводятся и сравниваются между собой по показателям надежности результатов и производительности вычислений подходы на основе DFT моделирования, метода сильной связи и DFT моделирования в комплексе с методом сильной связи. Последний подход является оригинальным. Предложен и подробно описан объединяющий акустические и упругие характеристики оригинальный подход, имеющий важную практическую ценность. Получены аналитические выражения для некоторых классов симметрий двумерных материалов и вертикальных гетероструктур, с помощью которых можно вычислить компоненты тензора модулей упругости по измеренным скоростям продольных и поперечных упругих волн, которые могут распространяться в двумерных материалах и достаточно тонких вертикальных гетероструктурах.

Глава 5 посвящена моделированию борофен-графеновой вертикальной гетероструктуры и расчету оптимальных межатомных параметров и параметров ячейки. Исследована зависимость энергии ковалентной связи от межслойного расстояния с учетом и без учета дисперсионной Ван-дер-Ваальсовой поправки, примененной к атомам бора и углерода, что не образуют ковалентных связей. Трехуровневый квантово-механический критерий устойчивости борофен-графеновой вертикальной гетероструктуры удовлетворен. Вычислены важные физические характеристики борофен-графеновой гетероструктуры: электронный энергетический спектр в равновесии и под деформацией, перенос заряда между слоями, фононный спектр, модуль Юнга, коэффициент Пуассона, пьезоэлектрические постоянные, а также отклик электронных, фононных, механических и пьезоэлектрических свойств на одно- и двухстороннюю пассивацию. Характеристики связей обсуждаются на основе атомного строения и функции электронной локализации.

Глава 6 посвящена описанию дефектов структуры борофен-графенового бислоя, которые создаются либо локально в виде сквозной поры, либо упорядоченно. Изучена энергетика трех типов сквозных вакансий и заряды в их области. Обсуждается проблема выбора эталонной системы для расчетов энергий формирования двухкомпонентных вертикальных гетероструктур. Показана связь между борофен-графеновым и борофен-графениленовым бислоями. Анализ электронных спектров, вычисленных с использованием различных функционалов обменно-корреляционной энергии, может быть уточнен с помощью оптических спектров, снятых для гидрированной со стороны борофена борофен-графеновой вертикальной гетероструктуры.

Глава 7 посвящена описанию процессов ионного транспорта через поры в непассивированном и гидрированном борофен-графеновых бислоях. Результаты получены с применением молекулярно-динамического подхода с

апробированными межатомными потенциалами. В основу динамических моделей переносов были положены рассчитанные квантово-механическими методами зарядовые и геометрические характеристики сквозных вакансионных дефектов. Построены концентрационные распределения перешедших ионов, вычислены генерируемые токи и коэффициенты селективности, построены вольт-амперные характеристики.

В заключении подводятся итоги исследований и формулируются основные выводы.

К содержанию диссертационной работы можно отнести несколько замечаний и вопросов:

1. Автор показывает, что три критерия устойчивости можно использовать для доказательства возможности синтеза бор-углеродных наноструктур. Однако все они опираются на квантово-механические расчеты, которым соответствует нулевая температура. Было ли выполнено молекулярно-динамическое моделирование устойчивости при комнатных и более высоких температурах?
2. Автор ограничил свое внимание рассмотрением сквозных дефектов, в то время как вакансионные состояния только на графеновой или только на борофеновой стороне гетероструктуры не учтены. Ожидается, что энергии формирования только вакансии бора и только вакансии углерода должны быть различны.
3. Соискатель справедливо говорит о том, что двумерный бор склонен к образованию множества типов двумерных наноаллотропов бора. Более того, борофены β_{12} и χ_3 термодинамически более стабильны, чем плотноупакованный борофен. Из текста диссертации осталось неясным, почему автор акцентирует свое внимание исключительно на последнем.

Несмотря на указанные замечания, представленная диссертация является законченным логичным трудом, выполненным на высоком научном уровне, результаты которого не вызывают сомнений. Все отраженные в диссертационном исследовании результаты и выводы опубликованы в рейтинговых мировых изданиях, таких как Applied Surface Science, Journal of Energy Storage, Journal of Physical Chemistry Letters, Journal of Physics: Condensed Matter, Materials Today Nano и других. Высокой оценки заслуживает тот факт, что соискателем опубликованы статьи в журналах Physical Review B и AIP Advances без участия соавторов.

Тема исследования соответствует специальности 1.3.8 Физика конденсированного состояния.

Представленная к оппонированию диссертация на тему «Многомасштабное моделирование физических характеристик двухслойных ковалентно-связанных бор-углеродных гетероструктур» является завершенной научно-квалификационной работой, безусловно соответствующей требованиям положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации N 842

от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции). Посвященная актуальным исследованиям в ней сформулированы теоретические положения, направленные на реализацию более стабильных и устойчивых контактов двумерных материалов и вертикальных гетероструктур, при переносе которых в независимое от подложки подвешенное положение будут достигаться электронные характеристики, кратно повышающие производительность устройств обработки сигналов. Автор диссертации, Кочаев Алексей Иванович, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук
по научной специальности 01.04.07 –
физика конденсированного состояния,
профессор РАН, заведующая лабораторией
Физика и механика углеродных наноматериалов,
ФГБУН Институт проблем
сверхпластичности металлов РАН



Баимова Юлия Айдаровна
16.10.2024г.

ФГБУН «Институт проблем сверхпластичности металлов РАН», Россия,
450001, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Степана Халтурина, 39, тел:
(347) 223-64-07, факс: (347) 282-37-59, e-mail: imsp@imsp.ru

Подпись Баимовой Ю.А. удостоверяю

Начальник отдела кадров

Соседкина Т.П.