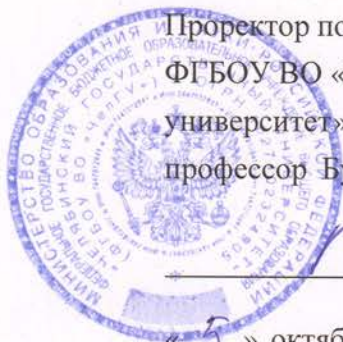


УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной работе  
ФГБОУ ВО «Челябинский государственный  
университет», доктор физ.-мат. наук,  
профессор Бучельников В.Д.



« 5 » октября 2016 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

(Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет»)  
на диссертационную работу БАИМОВОЙ Юлии Айдаровны  
«Структура и физические свойства наноматериалов на основе графена»,  
представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук  
по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

#### Актуальность темы диссертации

В последние годы развитие современных технологий требует детального изучения свойств наноразмерных объектов, поскольку такие объекты могут обладать новыми уникальными свойствами. Большие перспективы для развития нанoeлектроники открывает возможность создания наноматериалов с заданными параметрами и свойствами. Одним из перспективных материалов в этом смысле является графен, представляющий собой моноатомный слой атомов углерода, уложенных в гексагональную решетку, и обладающий целым рядом уникальных свойств, определяемых особенностью ковалентной химической связи между атомами углерода. Перспективным является не только применение самого графена, но и наноструктур на его основе. В настоящее время активно исследуются различные двумерные и трехмерные наноматериалы на его основе, разрабатываются способы их синтеза, изучаются свойства. Особенно перспективным представляется применение наноструктур на основе графена в электронике, транспортировке и хранении водорода, для создания новых сверхпроводников и т.д.

Большой потенциал представляет использование наводороженного графена для транспортировки и хранения атомов водорода, однако многие аспекты наводороживания и управляемого разводороживания остаются не ясными и требуют детального изучения. Исследование новых квазидвумерных и трехмерных структур позволит получить данные

об их стабильности, атомной структуре, физических свойствах и пополнить класс углеродных структур. Кроме того, ранее было показано, что свойства подобных наноструктур можно менять посредством приложения упругой или неупругой деформации в зависимости от типа материала. Поэтому детальное изучение возможности управления свойствами графена и структур на его основе, изменение физических свойств в процессе деформации, а также выведение соответствующих определяющих соотношений, описывающих деформируемость материалов, представляется важной задачей.

В этой связи актуальность представленной работы, посвященной исследованию структуры и физических свойств двумерных и трехмерных наноматериалов на основе графена, поиску способов управления свойствами таких материалов посредством деформации, температуры или химического модифицирования, не вызывает сомнений.

Целью работы является исследование структуры и свойств различных наноматериалов на основе графена, а также подготовка рекомендаций по практическому применению полученных данных.

Следует отметить, что в работе охвачен весьма широкий круг объектов исследований – это графен, двумерные структуры на его основе, гетероструктуры, которые очень важны для разработки новых электронных устройств, трехмерные материалы, представляющие собой качественно новый класс структур. Также рассмотрены различные внешние влияния, которые позволяют изменять свойства структур – это упругая и неупругая деформация, температура, химическое модифицирование.

Автором использовался метод молекулярной динамики, который хорошо зарекомендовал себя в исследованиях структуры и свойств различных материалов и широко применяется для изучения углеродных, углерод-водородных и углеродно-кремниевых структур, поскольку позволяет использовать хорошо отработанные и апробированные потенциалы межатомного взаимодействия.

В результате автором был получен большой объем численных данных по исследованию структуры и свойств графена и наноматериалов на его основе, имеющих существенную научную новизну.

### **Научная и практическая значимость результатов диссертации**

Большую значимость имеет и поиск новых наноматериалов, представленный в данной работе, изучение их устойчивости и получение равновесных состояний, а также исследование свойств структур, уже известных из литературы, но все еще малоизученных, таких как скомканный графен или углеродные алмазоподобные фазы.

В работе предложены эффективные методы управления свойствами наноматериалов на основе графена посредством деформации. С этой целью детально исследованы

механические свойства графена, а также изменение его физических свойств под действием упругой деформации. Для трехмерных структур впервые выведены определяющие соотношения, которые позволяют однозначно задавать свойства материала в зависимости от приложенной деформации.

Разработанная модель расчета коэффициентов теплопроводности и теплопередачи позволяет исследовать не только указанные в работе структуры, но и другие подобные материалы с гексагональной решеткой. Полученные по теплопроводности гетероструктур результаты свидетельствуют о возможности их применения для создания новых электронных устройств. Исследование дискретных бризеров и их участия в разводороживании графена имеет важное значение при разработке устройств транспортировки и хранения водорода.

Положения, выносимые на защиту, адекватно отражают суть диссертационной работы и достаточно обоснованы. Они подтверждены проведенными диссертантом научными исследованиями и публикациями.

**Диссертация является самостоятельной работой**, обобщившей результаты, полученные лично автором или в соавторстве. Автором лично выполнялась постановка целей и задач, предлагались пути их решения, были обоснованы вынесенные на защиту положения.

### **Структура и содержание работы**

Структура работы обладает логическим единством. Работа изложена на 308 страницах и состоит из введения, 6 глав, заключения и списка использованных источников из 356 наименований, включая публикации автора по теме диссертации.

Во **введении** представлено обоснование актуальности темы диссертации, приведены цели и задачи исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, отображена научная новизна результатов и их практическая и научная ценность.

В **первой главе** описан применяемый для исследования метод молекулярной динамики и приведено описание потенциалов межатомного взаимодействия атомов, использованные в работе. Кроме того, приведено сравнение различных потенциалов межатомного взаимодействия на примере расчета скоростей звука и плотности фононных состояний графена. Далее описана предложенная в работе модель расчета методом молекулярной динамики коэффициентов теплопроводности и теплопередачи графена, однослойных и двухслойных структур на основе графена. Подробно представлена схема расчета коэффициента теплопроводности в плоскости монослоя, приведены все необходимые параметры модели. Введение теплоты в систему и расчет коэффициента теплопроводности в монослое представлен на примере однослойного графена. Далее на

примере двухслойной гетероструктуры графен/силицен показана методика расчета коэффициента теплопередачи между разнородными слоями гетероструктуры. Также представлен расчет коэффициента теплопередачи через границу двух сред в однослойном образце.

**Вторая глава** посвящена описанию структуры и некоторых свойств всех исследуемых в работе двумерных и квазидвумерных материалов: графена, наводороженного графена, гетероструктур графен/силицен, графен/дисульфид молибдена. Подробно описаны известные из литературы данные по свойствам этих материалов, их синтезу и возможностям применения на практике. Кроме того, исследован ряд структурных и физических характеристик, оценка которых позволила проводить дальнейшее детальное исследование их структуры и свойств. Так, например, показаны рассчитанные в работе плотности фононных состояний, дисперсионные кривые и скорости звука графена, полученные с использованием двух разных потенциалов межатомного взаимодействия. Представлены структуры наводороженного графена с различным типом наводораживания и количеством внесенного в систему водорода, описаны возможности управления структурной конфигурацией графена посредством наводораживания, рассчитаны плотности фононных состояний. Далее детально описаны параметры трех различных гетероструктур и приведено исследование когерентности слоев в двухслойной гетероструктуре графен/силицен. На примере этой структуры показано, как посредством малой упругой деформации управлять когерентностью слоев графена и силицена и тем самым улучшить свойства гетероструктуры в целом.

**В третьей главе** представлено описание трехмерных структур, исследованных в диссертационной работе: углеродные алмазоподобные кластеры на основе фуллереноподобных молекул, углеродные алмазоподобные фазы на основе фуллереноподобных молекул, онионы или слоистые структуры на основе фуллеренов, система фуллеренов и коротких углеродных нанотрубок (УНТ) и скомканный графен. Для всех исследованных структур приведены известные из литературы результаты по исследованию их свойств, подробно описаны использованные в работе исходные структуры, а также описаны параметры моделирования, которые позволяют получать достоверные результаты. Кластеры на основе фуллереноподобных молекул, а также трехмерные структуры на их основе проверены на устойчивость, поскольку не все из рассмотренных в статике структур могут существовать в молекулярной динамике. Также приведены способы модификации начальной структуры кластеров для получения устойчивых соединений. Далее исследована устойчивость онионов, состоящих из фуллеренов различного диаметра – от  $C_{20}$  до  $C_{540}$ , и показано какие из конфигураций

остаются именно слоистыми структурами с действующими между слоями силами Ван-дер-Ваальса. Для скомканного графена, системы фуллеренов и УНТ описаны различные начальные конфигурации и исследованы основные параметры моделирования и особенности структур.

**Четвертая глава** посвящена исследованию механических и/или физических свойств графена и двумерных наноматериалов на его основе, а также нелинейных явлений в графене и наводороженном графене. Показана область устойчивости графена в пространстве плоской деформации и исследовано его послекритическое поведение, а также рассчитаны плотности фононных состояний, скорости звука в графене, коэффициент теплопроводности однослойного графена. Далее показано влияние различных факторов на прочность графена, а именно, влияние дефекта Стоуна-Троуэра-Уоллеса и температуры. Исследованы такие объекты, как дискретные бризеры и их кластеры в графене и наводороженном графене, изучены их свойства и участие дискретных бризеров в разводораживании графана, показан обмен энергией между дискретными бризерами в кластерах. Рассчитаны коэффициенты теплопроводности/теплопередачи в наводороженном графене и гетероструктурах на основе графена, изучено влияние наводораживания на изменение коэффициента теплопроводности. На основе фононного спектра материалов объяснены механизмы теплопроводности в структурах на основе графена.

В **пятой главе** исследованы свойства и структурные характеристики трехмерных материалов на основе графена. Рассчитаны упругие постоянные углеродных алмазоподобных фаз, с использованием которых проведен анализ их механических свойств. Для онионов исследована динамика взаимного движения слоев при повышенных температурах. Продемонстрирована возможность управлять свойствами трехмерных углеродных структур посредством неупругой деформации трех типов – одно-, двух- и трехосной – при нулевой и повышенных температурах. Показаны структурные изменения, происходящие в скомканном графене, системах УНТ и фуллеренов в процессе деформирования.

**Шестая глава** посвящена описанию различных способов управления свойствами наноматериалов на основе графена. Показано, как упругая деформация меняет скорости звука и плотности фононного состояния графена. Описан способ изменения свойств графена посредством создания складок в структуре, также даны рекомендации по управлению свойствами складок, такими как ориентация, амплитуда и длина волны. Представлены определяющие соотношения, которые позволяют однозначно задать необходимое состояние трехмерного углеродного материала (скомканный графен,

системы нанотрубок и фуллеренов) в зависимости от приложенной неупругой деформации.

**В заключении** сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Полученные в работе результаты представляют несомненный интерес для разработки новых материалов на основе графена, а также поиска способов управления свойствами углеродных структур различной размерности. Исследование теплопроводности новых гетероструктур на основе графена открывает перспективы их применения в нанoeлектронике. Важным представляется и изучение новых механизмов разводораживания графана, а именно, представленный в данной работе механизм возбуждения дискретных бризеров.

#### **Публикации и апробация**

Материалы диссертации достаточно полно опубликованы в 50 статьях, в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных работ, и апробированы на всероссийских и международных научных конференциях.

#### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается использованием хорошо известных и апробированных методик, детальным исследованием и сравнением потенциалов межатомного взаимодействия, правильность которых во многом определяет результат исследования, а также сопоставлением результатов расчетов с экспериментальными данными или результатами, полученными другими расчетными методами.

По диссертации Баимовой Ю.А. имеются **следующие замечания**:

1. Необходимо обосновать выбор материалов исследования. Автор считает такие разные углеродные материалы, как графан, графен, фуллерены, инкапсулированные фуллерены, нанотрубки, гибридные структуры из  $sp^2+sp^3$  из гибридизированных атомов материалами на основе графена. Следует точно сформулировать принцип отнесения изученных в диссертации материалов к материалам на основе графена – что это за основа?
2. В диссертации утверждается что “дефект 5-7-5-7 незначительно снижает прочность графена на разрыв”. По данным других авторов, дефект Стоуна–Уэльса (5-7-7-5) отвечает за пластическую деформацию в графеновых слоях с ролью аналогичной роли дислокаций в пластической деформации в трехмерных кристаллах. Скольжение дислокаций в кристаллах приводит к уменьшению предельных напряжений разрыва примерно на два порядка, по сравнению с теоретическими оценками без учета скольжения дислокаций. Как объяснить это расхождение?

3. Допущение о существовании бризеров, изученных в диссертации, является гипотезой, требующей экспериментального подтверждения. Какой эксперимент, однозначно доказывающий или опровергающий существование бризеров, может предложить автор?
4. Автору следует подробнее обосновать выбор методов при молекулярно-динамическом моделировании, почему расчеты выполнены методом молекулярной механики, а не первопринципными квантово-механическими методами или хотя бы полуэмпирическими квантово-механическими? Как выбор именно молекулярно-механических методов влияет на достоверность полученных результатов?
5. Введенный соискателем термин графон является спорным. Существуют международные соглашения относительно способов обозначения химических соединений – суффиксы –ен (графен), –ан (графан), –ин (графин) используются не произвольно, а по строгим правилам. Суффикс –он – окончание в систематических названиях кетонов. Очевидно, термин графон, использованный в диссертации, некорректный.
6. В выводе 7 заключения написано «Показано, что материалы со смешанной  $sp^2$ - $sp^3$  гибридизацией обладают большей прочностью по сравнению с  $sp^2$ -структурами, где структурные элементы взаимодействуют посредством слабых сил ван-дер-ваальса». Однако в тексте диссертации об исследовании смешанных структур речи не шло.
7. В диссертации и автореферате имеются недочеты оформления и опечатки, например, в автореферате диссертации ссылки на работы автора [32] и [35] приведены без указания, ссылка [50] приведена на еще не опубликованную работу; термин «валенные связи», встречающийся в автореферате и диссертации, вероятно, следует читать как «ковалентные связи».

Высказанные замечания ни в коей мере не снижают ценности представленной работы и не влияют на положительную оценку работы в целом, представленная диссертация выполнена на высоком научном уровне и является завершенной научной работой.

Результаты диссертационной работы Баимовой Ю.А. прошли апробацию на различных ведущих отечественных и международных конференциях и опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертации.

Результаты, полученные диссертантом, имеют научную и практическую значимость. С практической точки зрения результаты необходимы для разработки и совершенствования технологий синтеза углеродных материалов на основе графена.

**Результаты диссертации могут быть использованы** в научных центрах и коллективах, где осуществляются экспериментальные или теоретические исследования углеродных материалов, например, в ИПМех РАН (г. Москва), ИВТЭ УрО РАН (г. Екатеринбург), ИБФ им. Н.М. Эммануэля РАН (г. Москва), СГУ (г. Саратов), ЧелГУ (г. Челябинск) и других научно-исследовательских учреждениях.

**Таким образом,** диссертационная работа Баимовой Ю.А. «Структура и физические свойства наноматериалов на основе графена» является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области физики конденсированного состояния, связанной с исследованием структуры и свойств углеродных наноструктурированных материалов. Диссертация соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» к докторской диссертации, а ее автор Баимова Юлия Айдаровна заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Баимовой Ю.А. «Структура и физические свойства наноматериалов на основе графена» была обсуждена на расширенном семинаре физического факультета Челябинского государственного университета 3 октября 2016 года обсуждалась. Отзыв был одобрен по результатам голосования участников семинара за - 17, против - нет, воздержавшихся - нет.

Профессор кафедры физики  
конденсированного состояния

д. ф.-м. н., профессор

Е. А. Беленков

E-mail: belenkov@csu.ru; Тел.: +7 (351) 799-71-17, Беленков Евгений Анатольевич  
Адрес ведущей организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Челябинский государственный университет». 454001, УрФО, Челябинская обл., г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129

«3» октября 2016

Подпись Е.А. Беленкова заверяю:

