

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Тучина Андрея Витальевича «Размерная модуляция электронной структуры и эффекты сильного электрического поля в ультракоротких углеродных нанотрубках», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – «Физика полупроводников»

В текущем столетии стремительно развиваются исследования физических явлений в наноструктурированных материалах. Очевидно, что сформировалось новое научное направление, одним из объектов которого являются конденсированные среды с неоднородностями структуры нанометрового масштаба. Устройства электронной техники, изготавливаемые из наноматериалов обладают рядом преимуществ: малые габариты, низкие управляющие напряжения и рабочие токи, высокие скорости срабатывания или переключения. Особое место среди этих систем занимают углеродные нанотрубки (УНТ). Нестабильность электронной структуры одностенных УНТ нанометровой длины (ук-ОУНТ) определяет к ним интерес с точки зрения управления их функциональными свойствами. Среди прочих, воздействие электрическим полем наиболее перспективно для практической реализации в наноэлектронике и органической электронике. Высокая степень кривизны поверхности и малые размеры ук-ОУНТ определяют наличие сильных локальных электрических полей в приборах и материалах на их основе, приводящих к расщеплению и смещению энергетических уровней вследствие эффекта Штарка. Поэтому **тема диссертации** Тучина А. В., посвященная выявлению особенностей электронной структуры ук-ОУНТ при воздействии сильного электрического поля **является актуальной**, как с научной, так и с практической точек зрения.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 01.04.10 – «Физика полупроводников» в части пункта 5 «Электронные спектры полупроводниковых материалов и композиционных соединений на их основе», пункта 15 «Некристаллические полупроводники. Органические полупроводники», пункта 17 «Моделирование свойств и физических явлений в полупроводниках и структурах, технологических процессов и полупроводниковых приборов».

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения с выводами, списка литературы и трех приложений. Содержание работы изложено на 166 страницах машинописного текста, включая 59 рисунков, 14 таблиц и список литературы из 179 литературных источников.

Аналитический обзор – достаточно полный, отражает строение, свойства и области применения УНТ. Большое внимание уделено последним достижениям в сфере получения ук-ОУНТ контролируемой длины и с узким распределением по хиральности. Представлены теоретические и экспериментальные данные об особенностях электронного строения ОУНТ малых диаметров ($d < 2$ нм) и длин ($L < 10$ нм), определяемых эффектами кривизны, возникновением псевдощели в плотности электронных состояний, Хюккелевской локализацией. Поэтому ук-ОУНТ являются особым классом углеродных наноматериалов, имеющих высокий потенциал практического применения в нанoeлектронике. Имеющиеся на данный момент сведения об электронной структуре, фундаментальных параметрах и функциональных свойствах ук-ОУНТ в основном состоянии и при воздействии сильного электрического поля неполны, поэтому их системная характеристика как в основном, так и возбужденном состояниях является актуальной задачей.

В основной части работы автором проделана большая и трудоемкая работа по исследованию особенностей электронной структуры ук-ОУНТ (5, 5) в интервале длин 0.7–6.1 нм при воздействии сильного электрического поля, напряженностью $E = 0 - 0.5$ В/Å. Следует отметить, что автор исследует не только зависимости фундаментальных параметров от длины нанотрубки,

но и функциональные свойства, такие как автоэмиссионные, спиновые, реакционные. Наиболее важными результатами, имеющими несомненную научную ценность, являются:

1. Автором обнаружено, что число кольцевых сегментов атомов углерода, образующих остов ук-ОУНТ (5, 5) независимо от симметрии и наличия шапок является ключевой характеристикой, определяющей геометрию, электронную структуру и фундаментальные параметры с ней связанные.

2. Установлена размерная осцилляция фундаментальных параметров ук-ОУНТ (5, 5) с периодом три сегмента и определен механизм осцилляций, заключающийся в перестройке электронной структуры граничных орбиталей. Немонотонное изменение зазора между граничными орбиталями от 1.827 до 0.030 эВ позволило автору классифицировать ук-ОУНТ, как семейство полупроводниковых наноматериалов, каждый член которого обладает своим уникальным набором функциональных свойств.

3. Впервые обнаружено, что осцилляции зазора между граничными орбиталями от длины ук-ОУНТ (5, 5) в состояниях с полным электронным спином 0 и 1 противофазны. Энергии переходов между двумя спиновыми состояниями соответствуют видимому и ИК-диапазонам.

4. Обнаружено уменьшение плотности тока автоэлектронной эмиссии из ук-ОУНТ (5, 5) в сильном электрическом поле, вызванное сильным сдвигом Штарка низшей свободной молекулярной орбитали и, как следствие, увеличением работы выхода электронов.

5. Установлено, что частотный сдвиг колебательного спектра ук-ОУНТ (5, 5) и активация “замороженных” колебательных мод в сильном электрическом поле определяются вибрационным эффектом Штарка, ослаблением углерод-углеродных связей и деформацией углеродного скелета. Предложено использовать перестройку вибрационного спектра для идентификации возбужденных состояний ук-ОУНТ (5, 5) и определения локальной напряженности поля в приборах и материалах на их основе.

Теоретическая и практическая ценность. Использованный в работе подход, заключающийся в исследовании функциональных свойств одностенных углеродных нанотрубок нанометровой длины (ук-ОУНТ) при сегментном наращивании остова нанотрубки как в основном, так и возбужденном сильным электрическим полем состояниях может использоваться для исследования ук-ОУНТ других симметрий и диаметров. Разработана база данных характеристики и идентификации ук-ОУНТ (5, 5) в основном состоянии и в сильном электрическом поле, включающая данные о фундаментальных параметрах и функциональных свойствах. Приведенные в базе данных плотности электронных состояний, визуализации распределения электронной плотности граничных орбиталей и ИК-спектры позволяют проводить экспериментальную идентификацию ук-ОУНТ (5, 5) методами туннельной микроскопии и ИК-спектроскопии.

Достоверность и обоснованность основных положений и выводов диссертации обеспечивается использованием современных, достаточно хорошо апробированных методов моделирования электронной структуры нанотрубок, фуллеренов и графена (неэмпирический DFT и полуэмпирический AM1). Результаты моделирования соответствуют теоретическим и экспериментальными данными для предельных случаев ук-ОУНТ (5, 5) – фуллерену C_{60} и бесконечной ОУНТ (5, 5).

Новые научные результаты и выводы использованы диссертантом в полной мере при формулировании основных научных положений, выносимых на защиту. Все они свидетельствуют о научной новизне и значимости диссертации и могут использоваться на практике при создании и исследовании материалов на основе ук-ОУНТ для нанoeлектроники, органической и автоэмиссионной электроники.

Диссертация написана грамотно и понятно. Вместе с тем в работе обнаружены некоторые упущения и **недостатки**:

1. Цель работы сформулирована неудачно, поскольку «Исследование влияния.....» не направлено на установление физических

закономерностей влияния,,,,,, и больше представляет процесс достижения поставленной цели, нежели саму цель исследований.

2. В работе отсутствует физическое объяснение причины противофазных осцилляций зазора между граничными орбиталями ук-ОУНТ с полным электронным спином 0 и 1.

3. Важное место в работе занимает численное моделирование, но, к сожалению, анализ оценок погрешностей используемых методов и вычислений не приводится.

4. В тексте диссертации имеются отступления от общепринятых правил оформления (в тексте диссертации имеются опечатки и грамматические ошибки (например, с. 9, 18, 20, 35, 68, 120), небрежности в оформлении (в четвертой главе разделы начинаются с цифры 5, на с. 17 используется аббревиатура «DFT», а расшифровка дается на 38 с.).

Приведенные замечания не затрагивают основных положений, выносимых на защиту, и не снижают общей положительной оценки диссертации.

Рассматривая диссертационную работу Тучина А. В. в целом, следует отметить, что она является законченной научно-исследовательской работой, обладающей актуальностью, новизной, большим теоретическим и экспериментальным материалом по изучению влияния перестройки электронной структуры на фундаментальные параметры и функциональные свойства ультракоротких одностенных полупроводниковых углеродных нанотрубок в основном и возбужденных сильным электрическим полем состояниях, которая характеризует вполне достаточную квалификацию автора.

Текст диссертации Тучина А.В. изложен в доступной форме и снабжен достаточным количеством иллюстраций. Полученные в диссертации результаты имеют важное научное и практическое значение. Содержание диссертации с необходимой полнотой отражено в автореферате. Основные

результаты работы достаточно подробно опубликованы в 26 научных работах автора, 11 из которых - в рецензируемых журналах.

Принимая во внимание выше изложенное, считаю, что диссертация Тучина А. В. «Размерная модуляция электронной структуры и эффекты сильного электрического поля в ультракоротких углеродных нанотрубках» является законченной научно-квалификационной работой, соответствующей всем критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, представляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Тучин Андрей Витальевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников.

Официальный оппонент, заведующий
кафедрой физики твердого тела
Воронежского государственного
технического университета,
д.ф.-м.н., профессор



Калинин Ю.Е.
22 апреля 2015 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Воронежский государственный технический университет».

Почтовый адрес: 394026, г. Воронеж, Московский проспект, 14.

Тел.: +7 (473) 246-66-47.

E-mail: kalinin48@mail.ru

Подпись <u>Калинина Ю.Е.</u>
ЗАВЕРЯЮ
учёный секретарь Учёного совета ВГТУ
<u>А.В.Мандрыкин</u>