

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Родина Евгения Анатольевича
«Влияние состава и структуры поверхности углеродных и бор-нитридных
нанотрубок на их электронные и эмиссионные свойства» представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 –
Физическая химия

Диссертационная работа Е. А. Родина посвящена теоретическому исследованию модельных ультракоротких одностенных нанотрубок, поверхность которых образована атомами углерода (CNT) или бора и азота (BNNT). В случае CNT рассматриваются системы, имеющие дефекты поверхности нескольких типов. Такие объекты представляют большой интерес, как с точки зрения представлений об электронном строении наносистем, так и в плане потенциальных применений в различных областях, прежде всего - в электронике. В последние годы в мире активно развиваются исследования, связанные с управлением функциональными свойствами нанотрубок за счет создания дефектов или химической модификации поверхности. В этом контексте работа Родина Е.А. является актуальной и востребованной, поскольку дает теоретическую основу для понимания роли состава поверхности и дефектов различной природы в формировании электронного строения и эмиссионные свойств нанотрубок.

В качестве инструментов исследования автор использует современные методы квантовой химии, основанные на теории функционала плотности, включая расчеты энергетических параметров нанотрубок и моделирование изменений их электронной структуры электрическом поле. Научная новизна результатов диссертационного исследования определяется использованием орбитального анализа для характеристики электронных и эмиссионных свойств модифицированных углеродных и бор-нитридных нанотрубок. Автором впервые проведено столь системное квантово-химическое исследование влияния структурных дефектов и гетероатомного замещения на электронное строение CNT. Для объяснения свойств изученных систем впервые использованы представления об «эмиссионных молекулярных орбиталях» (ЭМО), позволяющие оценивать эмиссионные характеристики при различных напряженностях внешнего электрического поля. Выявлены новые закономерности изменения энергетических уровней при введении гетероатомов и появлении дефектов, что позволяет на качественном уровне прогнозировать поведение нанотрубок при их

практическом использовании для эффективной автоэлектронной эмиссии. С этим связана и достаточно высокая практическая значимость результатов работы, поскольку понимание механизмов полевой эмиссии в изученных системах важно для дальнейшего развития технологий на основе углеродных и бор-нитридных нанотрубок.

Диссертация изложена на 118 страницах, включающих введение, три главы, заключение, список литературы из 161 наименования и 3 приложения. В работе содержится 37 рисунков и 16 таблиц. Структура и оформление диссертации являются стандартными для научных трудов данного профиля. Текст характеризуется грамотным и последовательным изложением материала, рисунки и таблицы четко иллюстрируют основные положения диссертационного исследования.

Во введении автор обосновывает актуальность тематики, формулирует цель и задачи исследования, приводит аргументацию в пользу достоверности, научной новизны и значимости результатов работы. В литературном обзоре достаточно подробно анализируются современные представления о дефектах поверхности CNT и их влиянии на свойства таких наносистем. В рассмотрение также включены BNNT и так называемые Янус-нанотрубки, состоящие из двух разных по составу частей. Коротко описаны теоретические представления о полевой эмиссии из углеродных нанотрубок (§ 1.2).

Вторая глава посвящена описанию модельных молекул – объектов исследования, а также использованной модели автоэлектронной эмиссии в цилиндрических сопряженных молекулярных системах и методов DFT-расчетов. Выбор объектов исследования вполне обоснован - в качестве модельных молекул диссертант использует CNT, допированные атомами бора и азота, BNNT, (BN-C) Янус-нанотрубки и CNT со структурными дефектами поверхности. Свободные валентности атомов на торцах нанотрубок пассивированы атомами водорода.

Третья глава, состоящая из трех параграфов, - это, собственно, результаты работы и их обсуждение. В параграфе 3.1 сравнивается стабильность модельных молекул, для оценки которой в качестве основного критерия используется рассчитанная энергия атомизации, приходящаяся на один атом нанотрубки. Исключение составляют Янус-трубки, где берется энергия в расчете на одну связь при диссоциации на CNT- и BNNT-части. Для CNT с дефектами поверхности, кроме энергии атомизации, проведены оценки энергии образования дефектов различного типа.

Во втором параграфе главы рассматриваются электронные свойства изученных систем, которые автор ограничивает энергетической щелью между граничными орбиталями. Анализируется влияние состава и наличия дефектов на ширину щели, а также ее сжатие под действием внешнего электрического поля, приложенного в различных направлениях. Расчеты подтверждают увеличение ширины щели при переходе от CNT к BNNT и ее уменьшение при допировании CNT атомами бора.

Параграф 3.3 описывает результаты, полученные при анализе эмиссионных свойств исследованных модельных систем. Автор использует оригинальный подход, предложенный им в соавторстве несколько лет назад, и использующий представления об ЭМО – ридберговских орбиталях с волновой функцией, локализованной вблизи концов нанотрубки. Энергии ЭМО очень чувствительны к внешнему электрическому полю и могут существенно понижаться, переходя в валентную зону, где участвуют в процессе туннелирования электронов, обеспечивающем эмиссию. В работе анализируются критические значения напряженности поля $E_{кр.}$, при которых энергия ЭМО становится равной энергии ВЗМО, для изученных модельных молекул. Выявлены закономерности влияния состава и размера нанотрубок, а также наличия дефектов поверхности и направления вектора напряженности электрического поля на значения $E_{кр.}$. Полученные результаты согласуются с известными экспериментальными данными по эмиссионным характеристикам нанотрубок. Завершают работу выводы, которые основываются на систематизации и обобщении результатов диссертационного исследования.

В целом, анализ материалов диссертации работы свидетельствует о том, что автором с использованием современного программного пакета *Firefly* выполнен значительный объем квантово-химических расчетов для широкого набора модельных систем на основе CNT и BNNT. Достоверность полученных результатов определяется единым подходом и уровнем теории, которые применяются для наносистем различного строения, грамотным использованием надежного пакета программ для квантово-химических расчетов, а также сопоставлением расчетных данных с известными экспериментальными наблюдениями. Она подтверждается публикациями в авторитетных международных и российских журналах (*Applied Surface Science*, *Журнал физической химии* и др.).

Автору удалось связать химический состав и природу дефектов поверхности нанотрубок с параметрами, определяющими их устойчивость и

электронные свойства, что имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. В диссертации получили развитие представления о механизме автоэлектронной эмиссии нанотрубок, основанном на участии эмиссионных молекулярных орбиталей. Это открывает новые возможности прогнозирования эмиссионных свойств нанотрубок и их направленной модификации путем контролируемого допирования и создания дефектов поверхности, что важно для создания новых источников электронов с пониженным порогом эмиссии. Таким образом, результаты исследования могут быть использованы в области микро- и нанoeлектроники.

Признавая высокий общий научный уровень диссертации, необходимо отметить ряд вопросов и замечаний, возникающих при анализе материалов, представленных к защите.

1) При формулировке задач диссертационного исследования не отражен анализ энергий атомизации и относительной устойчивости изученных нанотрубок, которому посвящена первая треть главы 3.

2) Литературный обзор следовало дополнить ссылками на работы, имеющими прямое отношение к тематике диссертации. Вот лишь несколько примеров по отдельным разделам.

- Квантово-химические расчеты CNT и BNNT:

R.-Q. Dai, G.-L. Zhang, J.-X. Zhao, A DFT/B3LYP Computational Study of Boron-Nitride Nanotubes, Journal of the Chinese Chemical Society, 2003, 50, 525-528;

X. Hu et al., Density functional theory study on nitrogen-doped carbon nanotubes with and without oxygen adsorption: the influence of length and diameter, New J. Chem., 2011, 35, 2601-2606;

R. Takassa et al., Electronic and optical properties of ultra-small diameter armchair carbon and boron nitride nanotubes by PBE, TB-mBJ and YS-PBE0 functionals, Diamond and Related Materials, 2022, 123(1):108863.

- Влияние допирования CNT атомами бора и азота:

R. Miao et al., Single walled carbon nanotubes band gap width measurement and the influence of nitrogen doping research, Phys. Chem. Chem. Phys., 2024, 26, 1616-1624;

G. G. Fuentes et al., Formation and electronic properties of BC_3 single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes, *Physical Review B*, 2004, 69, 245403.

- Влияние внешнего электрического поля на ширину энергетической щели CNT и BNNT:

Khoo, K.H.; Mazzoni, M.S.C.; Louie, S.G. Tuning the electronic properties of boron nitride nanotubes with transverse electric field: A giant dc Stark effect. *Phys. Rev. B* 2004, 69, 201401–201404 (R);

Chen, C.-W.; Lee, M.-H.; Clark, S.J. Band gap modification of single-walled carbon nanotube and boron nitride nanotube under a transverse electric field. *Nanotechnology* 2004, 15, 1837–1843;

Chegel, R.; Behzad, S. Electro-optical properties of zigzag and armchair boron nitride nanotubes under a transverse electric field: Tight binding calculations. *J. Phys. Chem. Solids* 2012, 73, 154–161.

В приведенных работах зачастую оцениваются параметры, аналогичные тем, что были рассчитаны в диссертации. Сравнение результатов позволило бы более объективно судить о надежности количественных характеристик, приведенных в диссертационной работе.

3) Автор не анализирует возможность существования основного электронного состояния с открытой оболочкой для изученных систем, хотя известно, что углеродные нанотрубки могут находиться в высокоспиновых состояниях. «Свободные валентности» атомов углерода в CNT, содержащих дефекты поверхности (например, вакансии V1 на рис. 13 дисс., с.37), также указывают на такую возможность. В работу было бы полезно включить небольшую часть, посвященную анализу распределения заряда в изученных системах.

4) Не совсем корректно сравнивать энергию атомизации нанотрубок в расчете на один атом и энергию диссоциации Янус-трубок, приходящуюся на одну связь (с. 48 дисс., с. 11 автореф.). Для сравнения следует брать энергию атомизации

нанотрубок в расчете на одну связь, а эта величина будет примерно на треть меньше, чем рассчитанная на один атом.

5) При оценке влияния концентрации атомов N и B на изменение критической напряженности поля (рис. 29 дисс., с. 67-68) автору следовало привести интервалы значений в соответствии с табл. 11.

6) В тексте диссертации встречаются спорные утверждения, которые нуждаются в дополнительном обосновании или пояснении смысла, например:

- О ридберговских орбиталях (с. 30 дисс.): «В π -сопряженных системах их энергия, как правило, составляет порядка 15 эВ»

- « $\epsilon(BN_{\text{пол}})$ – энергия углеродной «половины» модельной янус-нанотрубки» (с.47 дисс.).

- НВМО и ВЗМО определяют «распределение электронной плотности по каркасу нанотрубки» (с. 56 дисс.)

- «существование ДМО обеспечивает появление эмиссионного тока в УНТ с дефектами-вакансиями в поверхности нанотрубки практически при любой величине напряженности приложенного электрического поля» (с. 80 дисс.).

- «...установление предполагаемых результатов является обоснованной теоретической основой для формирования практических рекомендаций по совершенствованию получения катодных материалов» (с.82 дисс.).

Отмеченные замечания не имеют принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, которая выполнена на высоком научном уровне и является завершенным научным исследованием, содержащим новые и достоверные результаты, имеющие как фундаментальное, так и прикладное значение. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4-Физическая химия (Направления исследований: экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений; изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных

соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей; получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре ... химических соединений). Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

По актуальности, новизне, полноте проработки материала и уровню выполнения диссертация «Влияние состава и структуры поверхности углеродных и бор-нитридных нанотрубок на их электронные и эмиссионные свойства» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пункты 9-14 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 [в действующей редакции]), а ее автор, Родин Евгений Анатольевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Официальный оппонент

Кетков Сергей Юлиевич, доктор химических наук (специальность 02.00.04 - Физическая химия, 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений ИМХ РАН,
E-mail: sketkov@iomc.ras.ru, тел. +7 (831) 462-7709.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН). Адрес: 603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
E-mail: office@iomc.ras.ru; тел.: +7 (831) 462-7709. Сайт: <https://iomc.ras.ru/>

Я, Кетков Сергей Юлиевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.340.04, и их дальнейшую обработку.

Подпись



04. декабря 2025

Подпись д.х.н. С.Ю. Кеткова удостоверяю
Ученый секретарь ИМХ РАН к.х.н.



Шальнова К.Г.

« 4 » декабря 2025