

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»
(МФТИ, Физтех)

Юридический адрес: 117303, г. Москва,
ул. Керченская, дом 1А, корпус 1
Почтовый адрес: 141700, Московская обл.,
г. Долгопрудный, Институтский переулок, дом 9
Тел.: +7 (495) 408-57-00, факс: +7 (495) 408-68-69
info@mipt.ru

17.10.2025 № 6.02-05/11591
на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе



Баган Виталий
Анатольевич

2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию **Демина Виктора Александровича**
«Моделирование структуры и электронных свойств новых муаровых и
квазикристаллических диаманов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы исследования

Диссертационная работа Демина В.А. посвящена изучению структуры, стабильности и свойств новых sp^3 -гибридизованных углеродных двумерных структур – муаровых диаманов, основой которых является свернутый бислойный и малослойный графен, а также бислой нитрид бора/графен.

Диаманы представляют собой гидрированный бислой графена, слой которого соединены ковалентно. Данный материал обладает широкой запрещенной зоной ~ 3 эВ, является более твердым и хрупким в сравнении с графеном. Первое предсказание структуры, свойств и возможного механизма образования относится к 2009 г. Первые экспериментальные наблюдения диаманов относятся к 2019-2020 гг., когда были проведены эксперименты по их синтезу путем гидрирования и фторирования бислойного графена. Структура диаманов была подтверждена широким набором методов.

Диаманоподобные материалы синтезируют с 2011 г. Возможно получение структуры диамандола – диамана, одна из сторон которого пассивирована гидроксильными группами, а вторая – связана силами ван-дер-Ваальса с остальными слоями графена. Диаман – би- или малослойный графен с межслоевыми ковалентными связями без какой-либо функционализации, является нестабильной ультражесткой структурой. Он не может существовать в свободной форме, однако в условиях давления неоднократно получен экспериментально.

Свойства диаманов и диаманоподобных материалов существенно зависят от их структуры. Настройка свойств возможна как изменением

функционализации поверхностей бислойного графена, так и изменением самого исходного бислоя.

Все отмеченные работы были посвящены диаманам на основе несвернутых би- и малослойных графенов. Работ, посвященных диаманоподобным структурам на основе свернутых бислойных и малослойных материалов, ранее не проводилось.

Научная новизна работы

Диссертационная работа Демина В.А. посвящена исследованиям новых диаманоподобных структур на основе двумерных материалов, таких как муаровый биграфен, квазикристаллический биграфен и бислой нитрид бора/графен. В подавляющем большинстве ранее опубликованных работ приводятся данные о диаманах и диаманоподобных структурах, основой которых являются несвернутые бислойные и малослойные материалы, при рассмотрении бислоев нитрид бора/графен не учитывается их несоразмерность.

В рамках диссертационного исследования были впервые построены модели муаровых диаманов с различной функционализацией, произведена оценка их электронных свойств и стабильности. В качестве основы для диаманов выбраны бислои графена с муаровыми углами 21.8° и 27.8° . Такие бислои обладают особенностями структуры, исходя из которых были определены места адсорбции легких атомов и атомы, образующие межслоевые ковалентные связи. В качестве адсобированных атомов выбраны водород и фтор. Получившиеся sp^3 -структуры являются напряженными, что показывает распределение по длинам связей. Муаровые диаманы энергетически и динамически стабильны, что подтверждено расчетами полных энергий и фононных зонных структур. Поскольку муаровые диаманы состоят из sp^3 -гибридизованных атомов углерода, а их структура напряжена, они обладают запрещенной зоной, которая шире, чем в несвернутых диаманах. Также показано, что хлорирование не приводит к формированию полностью sp^3 -гибридизованной структуры.

Предложена схема формирования диаманов на основе малослойного графена со специфическими упаковками слоев 000 и 0000, позволяющая получить новую полностью sp^3 -гибридизованную структуру. По схеме сначала происходит ковалентное связывание свернутых слоев, предотвращая получение структуры АА-диамана. Значение величины запрещенной зоны таких новых пленок падает с ростом количества слоев. Также предложен новый кристалл графита с упаковкой слоев в ячейке 0000, являющийся предельным случаем с бесконечным числом слоев. Запрещенная зона такого кристалла увеличивается до 4.52 эВ.

Рассмотрен особый случай поворота слоев графена друг относительно друга. При повороте на 30° структура является квазикристаллической. И описывается апериодической мозаикой Стэмпли с осью симметрии 12-го порядка. В работе впервые была проведено моделирование и описание структуры диамана из квазикристалла биграфена. Квазикристалл диамана был

описан реконструированной мозаикой Стампфли, которая состоит из удвоенного набора элементов и симметрией шестого порядка. Была проведена оценка величины запрещенной зоны квазикристалла на основе расчетов кластеров и аппроксиманта. Ее величина составляет 3.5 и 4.0 эВ для гидрированного и фторированного квазикристаллов диамана.

Также показана возможность существования диаманоподобных материалов на основе бислоя графен/нитрид бора. Ранее гибридные диаманы графен/нитрид бора были рассмотрены только из несвернутых бислоев или свернутые, но без учета их несоразмерности. Однако ее учет приводит к образованию совершенно иных по структуре материалов, модели которых были построены впервые. Показано, что величина запрещенной зоны зависит от функционализации, угла поворота и схемы межслоевого соединения.

Значимость полученных автором результатов для науки и практики

Значимость работы заключается в том, что свойства диаманов существенно зависят от строения исходного бислоя и типа функционализации их поверхностей. Диаманы на основе несвернутого графена были предсказаны в 2009 году, а получены только в 2019-2020 годах. Поворот исходных слоев является еще одним параметром для управления свойствами. В диссертации было показано, что муаровые, квазикристаллические диаманы, диаманы на основе бислоя графен/нитрид бора обладают более широкой запрещенной зоной и менее упорядоченной структурой относительно несвернутых. Это позволит использовать муаровые диаманы в качестве элементов электроники, эффективных термоэлектриков, изолирующих и защитных покрытий.

Обоснованность и достоверность выводов

Основным методом для выполненных в диссертации работ является метод теории функционала электронной плотности, реализованный в программном пакете VASP. Метод является стандартным и широко применяется для моделирования наноматериалов в современном материаловедении. Во второй главе приведены основные положения метода, приведены параметры расчетов, позволяющие воспроизвести полученные результаты. Также приведено сравнение тестовых результатов с литературными данными. Используемая методика позволяет с высокой точностью определять геометрические параметры структур. Выбранное приближение GGA PBE предсказуемо занижает величину запрещенной зоны, однако, учитывая размеры рассматриваемых структур, использование более точных приближений если и возможно, то требует существенно больших компьютерных и временных ресурсов.

Выводы соответствуют поставленной в работе цели и задачам и отражают результаты проведенных исследований.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа Демина В.А. построена по стандартному принципу и состоит из введения, обзора литературы, главы, посвященной расчетной методике, четырех глав, содержащих основные полученные теоретические результаты и их обсуждение, заключения и выводов, списка публикаций и использованной литературы. Объем работы составляет 114 страниц, в ней содержится 49 рисунков и 5 таблиц.

Во Введении сформулированы актуальность темы исследования, цель диссертационной работы, задачи, научная новизна и практическая значимость, методы и подходы, использованные в работе, а также защищаемые положения. Дополнительно, приводятся сведения об обосновании достоверности результатов, об апробации исследования, личном вкладе автора и структуре диссертации.

Первая глава является обзорной и посвящена многообразию углеродных материалов, связанному со способностью атома углерода находиться в различных гибридизациях. В 1.1 дано краткое описание аллотропных форм углерода. В (1.2-1.7) приведено описание двумерных sp^2 -структур, таких как графен и бислойные AA- и AB-графены, а также их sp^3 производные – графан и диаманты, рассмотрены структура и свойства монослоя графена. В (1.3) приведены структура, свойства и методы синтеза гидрированного графена – графана, фторграфена и хлорированного графена. Разделы (1.4) и (1.5) описывают бислойные графены в AA- и AB-упаковках и диаманты на их основе, соответственно. Отмечено, что возможно существование как гидрированных, фторированных и хлорированных диамантов, так и Янус структур с различной функционализацией верхней и нижней поверхностей. Далее в (1.6) приведены результаты моделирования диамантов на основе малослойных графенов, являющихся промежуточными материалами между двумерным графаном и кристаллическим алмазом. Схема формирования таких диамантов, а также фазовая диаграмма (P, T, h) для гидрированных графенов из n слоев показывают, что адсорбция адатомов на поверхности графена приводит к спонтанному переходу в sp^3 -гибридизированную алмазную пленку. Заканчивает главу раздел (1.7), посвященный экспериментальным достижениям в области синтеза диамантов и диаманоподобных материалов. При использовании только высокого давления образуется нестабильная структура диамана. При добавлении воды между щупом и графеном, одна из его поверхностей покрывается группами OH или атомами водорода, стабилизирующими структуру диамантола на подложке. Двустороннее фторирование или гидрирование приводит к образованию стабильной структуры диамана.

Вторая глава также является обзорной и посвящена основному расчетному методу, используемому в работе. Приводятся основные положения и основы теории функционала электронной плотности, а также результаты тестовых расчетов в сравнении с литературными данными.

Третья глава посвящена изложению результатов, полученных в ходе выполнения диссертационной работы. В разделе (3.1) представлена

классификация бислойных графенов. При повороте одного слоя графена относительно другого на угол θ , образуется муаровый узор. Структура такого бислоя существенно зависит от угла θ . Приведены параметры бислоев в зависимости от θ . На основании этих данных были выбраны структуры в качестве основы для построения моделей новых алмазов. Раздел (3.2) начинается с описания структуры муаровых алмазов. Благодаря особенностям структуры муаровых бислоев, могут быть выбраны атомы, образующие междолевые связи, и атомы, не участвующие в образовании междолевых связей, то есть на которые будут адсорбироваться легкие атомы. Таким образом строится полностью sp^3 -гибридизованная структура. Такое связывание приводит к образованию напряженной структуры: междолевые связи неэквивалентны по длине и отклонены от нормали к пленке. Напряженность структуры влияет на свойства. Так, происходит увеличение запрещенной зоны относительно АВ-алмаза. Максимальное полученное значение запрещенной зоны 4.5 эВ соответствует фторированному алмазу F-Dn27.8. Далее приведены результаты расчета энергий образования алмазов. Фторированные муаровые алмазовые структуры энергетически более предпочтительны, чем гидрированные, также, как и в случае графена и алмазов на основе АВ-биграфенов. Гидрированные муаровые алмазы имеют близкие величины энергии образования к соответствующим значениям алмаза. Динамическая стабильность подтверждается расчетом фононных зонных структур. Заключительный раздел главы посвящен хлорированным муаровым структурам. Плотность атомов на поверхности муаровых алмазов выше, чем в АВ-алмазах, и, поскольку хлор имеет больший диаметр, чем водород и фтор, разместить такое же количество атомов на поверхностях муарового биграфена не удастся. Таким образом не все углероды вовлекаются к образованию междолевых или C-Cl связей. Полученная хлорированная алмазоподобная структура не может быть полностью sp^3 .

В четвертой главе рассматриваются особенности атомной и электронной структур полностью sp^3 -гибридизованных алмазоподобных пленок, формируемых из малослойных графенов, содержащих до четырех слоев в специфической упаковке, а также предлагается схема их формирования.

В разделе (4.1) предложена новая алмазоподобная структура на основе графена, слои которого попарно свернуты. На примере трехслойного графена в такой упаковке, где второй и третий слои повернуты на угол θ относительно первого, предложен механизм формирования алмазоподобной структуры. При одностороннем гидрировании со стороны первого слоя происходит соединение первых двух слоев, а третий выступает в роли подложки. Далее при гидрировании уже со стороны третьего слоя вся структура переходит в sp^3 -состояние. При четном количестве слоев, где второй и третий слои повернуты относительно первого и четвертого на угол θ , гидрирование может быть как односторонним, так и двусторонним, для получения полностью алмазоподобной структуры. Раздел (4.2) посвящен расчетам величины запрещенной зоны таких алмазов. Значение величины запрещенной зоны падает с ростом количества слоев. Предельный случай с бесконечным числом слоев - алмазоподобный

кристалл на основе графита с попарно свернутыми слоями представлен в разделе (4.3). Запрещенная зона такого кристалла увеличивается до 4.52 эВ.

Пятая глава посвящена описанию структуры квазикристалла диамана, основой которого является квазикристалл бислойного графена, а также оценке величины его запрещенной зоны. В разделе (5.1) приведено краткое описание квазикристалла биграфена. Он является квазикристаллическим, если его слои повернуты на угол 30 градусов друг относительно друга. Структуры квазикристаллов описываются аperiодическими мозаиками, в частности биграфеновый – мозаикой Стампфли. В разделе (5.2) предлагается использовать такой квазикристалл в качестве основы для диамана. квазикристалл диамана описывается реконструированной мозаикой Стампфли. Она содержит такие же элементы, однако учет толщины приводит к их разделению на два типа, и понижению симметрии до шестого порядка. Далее в (5.3) проводится оценка величины запрещенной зоны квазикристалла путем расчета кластеров и аппроксиманта. Оценочная величина составляет 3.5 и 4.0 эВ для гидрированного и фторированного квазикристалла диамана.

Шестая глава посвящена новым гибридным диаманоподобным структурам, основой которых является бислой графен/нитрид бора (G/BN). В разделе (6.1) дано описание структуры бислоя графен/нитрид бора. Графен и гексагональный нитрид бора являются структурными аналогами с разными параметрами решетки и, следовательно, структура диаманоподобной структуры на их основе будет отличаться от диаманов на основе бислойного графена. В работе получена зависимость числа атомов в расчетной ячейке от угла поворота слоев. Наименьшие ячейки были выбраны в качестве основы для диаманоподобной структуры. В разделе (6.2) подробно описана структура и оценена энергетическая стабильность гидрированных и фторированных бислоев. Разрушение π -системы графена приводит к открытию запрещенной зоны величиной от 2.5 до 3.1 эВ в зависимости от типа покрытия бислоя.

В «Заключении» перечисляются все полученные основные результаты и формулируются основные выводы. Следует отметить, что выводы сформулированы четко, соответствуют поставленной в работе цели и задачам и отражают результаты проведенных исследований.

Автореферат диссертационной работы соответствует установленным требованиям и полностью и точно отражает структуру и основное содержание работы.

Печатные работы

Деминим В.А. по теме диссертационной работы опубликовано 5 статей в зарубежных и отечественных рецензируемых научных журналах. Результаты работы были представлены на многочисленных всероссийских и международных научных конференциях, по итогам которых были опубликованы тезисы в соответствующих сборниках.

Недостатки по содержанию и оформлению работы

При ознакомлении с текстом диссертации возник ряд замечаний.

1. При оценке величины запрещенной зоны квазикристалла используются расчеты кластеров с центрами в точках 1 и 7. В работе не приводится обоснование выбора именно этих центров.
2. Расчет гибридных диаманов G/BN производился с учетом несоразмерности решеток исходных монослоев. При возможном синтезе не будет ли происходить подстройка графена под нитрид бора, нивелируя их несоразмерность? В диссертации данный аспект не обсуждается.
3. В диссертации весьма кратко освещается прикладное значение муаровых диаманов. Для каких приложений могут быть использованы рассмотренные муаровые диаманы?

Приведенные замечания не влияют на общую положительную оценку работы, а также не снижают ее научной и практической значимости.

Заключение

Диссертационная работа Демина Виктора Александровича «Моделирование структуры и электронных свойств новых муаровых и квазикристаллических диаманов» является законченной научно-квалификационной работой, содержит значимые результаты теоретического и практического характера.

Автореферат полностью и точно отражает содержание диссертации. Диссертация полностью соответствует требованиям, изложенным в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор, Демин Виктор Александрович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Отзыв на диссертацию обсуждён и одобрен на заседании Центра фотоники и двумерных материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», протокол заседания № 01-04 от «10» октября 2025 г.

Доктор физ.-мат. наук

Большаков Алексей Дмитриевич

Почтовый адрес: 141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер.,9

Телефон: 8 (495) 408-45-44,

Адрес электронной почты: bolshakov.ad@mipt.ru

Организация – место работы: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», Центр фотоники и двумерных материалов

Должность: Директор

Web-сайт организации: <https://mipt.ru>