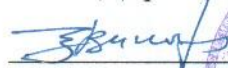


УТВЕРЖДАЮ

Директор Института спектроскопии РАН



чл.-корр. РАН Виноградов Е.А.



“ 28 ” января 2015 г.

Отзыв

ведущей организации о диссертационной работе Батурина Владимира Сергеевича «Структура, стабильность и термодинамические свойства нанокластеров», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика.

Диссертационная работа В. С. Батурина посвящена теоретическому изучению атомной структуры, электронного строения и свойств нанокластеров. Актуальность этой тематики обусловлена масштабными поисковыми исследованиями и практическими применениями наноматериалов во многих отраслях современной промышленности. Несмотря на общее большое число экспериментальных данных, многие фундаментальные вопросы физики наноматериалов остаются пока малоизученными. В ранних работах нередко предпринимались попытки трактовать наночастицы как очень маленькие кусочки соответствующего объёмного материала. Подобные подходы являются чрезмерно упрощенными и не позволяют, как правило, объяснить самое интересное - наблюдаемое сильное отличие свойств наноматериалов от свойств объемных образцов.

В диссертационной работе В. С. Батурина изучение структуры и свойств нанокластеров проводится так, как если бы исследовался совершенно новый, неизвестный материал, «с нуля», без какой-либо привязки к структуре и свойствам соответствующего кристаллического вещества. Такой подход позволяет получить большое число новых, неизвестных результатов, но требует проведения очень сложных квантовомеханических расчетов. Это обстоятельство определяет высокий технический уровень диссертационных исследований В.С. Батурина, постановку в них новых теоретических вопросов, важных для понимания свойств систем, имеющих нанометровый размер. Большую часть диссертации составляют первопринципные расчеты свойств нанокластеров кремния, являющихся перспективным материалом для нано- и оптоэлектроники. В силу этого исследование В.С. Батурина, затрагивающее ряд технологических вопросов, имеет очевидное прикладное значение. С этих позиций важность и своевременность решаемых в диссертации задач не вызывает сомнений.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Во введении кратко описывается общая ситуация, сложившаяся с экспериментальным и теоретическим изучением нанокластеров, обосновывается актуальность темы, формулируются цели и задачи диссертационной работы, обсуждаются её новизна, практическая значимость и апробация исследований, кратко излагается структура диссертации.

Первая глава имеет обзорный характер. В ней обсуждаются наиболее яркие свойства нанокластеров кремния, привлекательные для оптоэлектронных, наноэлектронных и других приложений. Автор подчеркивает, что первым вопросом, возникающим при изучении свойств нанокластеров кремния, является определение расположения атомов в кластере - его атомная структура. В этом контексте анализируются типичный рельеф поверхности потенциальной энергии и сложности, сопутствующие поиску структуры с наименьшей энергией. В общих чертах описываются основные методы вычисления полной энергии — эмпирические потенциалы межатомного взаимодействия, приближение Хартри-Фока, вычислительные методы квантовой химии и первопринципные методы. В этой же главе кратко обсуждены три часто используемых метода глобальной структурной оптимизации — метод имитации отжига, методы *basin hopping* и метадинамики. В конце главы дан краткий литературный обзор по оптимальным структурам нанокластеров кремния, полученных в рамках перечисленных подходов.

Вторая глава посвящена описанию теоретических подходов и вычислительных методов, использованных автором при работе над диссертацией. Подробно изложены общая идеология вычислений, расчетная схема и основные параметры расчета оптимальных структур нанокластеров с помощью эволюционного алгоритма, реализованного в программном комплексе USPEX. Дается детальное изложение теории функционала плотности, лежащей в основе вычисления полной энергии нанокластеров и сил, действующих на атомы. Существенной частью самосогласованного первопринципного расчета является релаксация атомов к конфигурации, отвечающей ближайшему локальному минимуму полной энергии. В этой связи в конце второй главы дано описание квазиньютоновских методов локальной оптимизации атомной структуры.

В третьей главе приводятся результаты исследования структуры кластеров. Для ускорения расчета и более глубокого исследования структур-изомеров разработана классификационная схема, отбирающая из всего набора конфигураций только топологически неэквивалентные структуры. Эта методика описана в начале главы, после перечисления основных параметров эволюционного расчета. Далее представлены найденные структуры кластеров группы $Si_{10}H_{2m}$. Из их анализа следует ряд интересных выводов. Во-первых, атомная структура аналогичная структуре кристаллического кремния (структуре алмаза) найдена только у кластера

$\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$. Все остальные кластеры имеют структуры с более низкой симметрией, а в нескольких случаях – структуры, не имеющие точечных элементов симметрии кристаллов. Во-вторых, во всех кластерах с $m < 6$ число соседних атомов кремния отличается от 4 (от стандартной валентности кремния). Эта особенность объясняется автором существенной зависимостью полной энергии от углов между электронными связями. Упомянутая выше топологическая схема отбора позволила в ходе исследований использовать эволюционный алгоритм не только для нахождения оптимальных конфигураций, но и для классификации метастабильных кластеров-изомеров. Их анализу посвящен последний параграф третьей главы.

В четвертой главе представлены результаты исследований фазового состава ансамбля кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ ($m=0, \dots, 11$) в зависимости от заданной средней концентрации водорода (среднего числа связанных молекул H_2 , приходящегося на один кластер). Актуальность таких исследований связана с тем, что в большинстве технологий синтез наночастиц производится не поштучно, а сразу для очень большого числа кластеров. Одинаковость полученных кластеров по размеру, составу и форме определяет разброс параметров наноматериала, его рабочие характеристики. Показано, что при произвольной концентрации водорода и нулевой температуре ансамбль, вообще говоря, не является однородным, а представляет собой смесь двух ближайших по концентрации стабильных кластеров. Расчеты показывают, что из рассмотренных 12 кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ с $0 \leq m \leq 11$ только 5 кластеров Si_{10} , $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}$, $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$, $\text{Si}_{10}\text{H}_{20}$ и $\text{Si}_{10}\text{H}_{22}$ являются стабильными. В случае, если средний состав ансамбля совпадает с составом одного из стабильных кластеров, ансамбль будет однородным, состоящим только из этого сорта стабильных кластеров. В случае ненулевой температуры ансамбль всегда в большей или меньшей степени неоднороден. Конкретный расчет выполнен для $T=500$ К. Найдено, что при такой температуре ансамбль в лучшем случае однороден на 98 %, тогда как остальные 2 % представляют смесь всех кластеров и изомеров. Следует отметить, что доля структур-изомеров при температуре 500 К весьма велика и при некоторых концентрациях составляет более половины состава ансамбля. Автор использует эти расчетные факты, чтобы объяснить известные трудности с синтезом больших массивов одинаковых нанокластеров кремния.

Пятая глава посвящена исследованию электронной структуры семейства нанокластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ ($m=0, \dots, 11$) и сверхпроводящих свойств небольших кластеров алюминия. В ней систематически изучается зависимость основных параметров электронного спектра кластеров $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ от числа молекул водорода m . Обнаружено, что с ростом m значительно увеличивается ширина полупроводниковой щели и уменьшается ширина валентной зоны. Первая особенность объясняется исчезновением при $m \geq 7$ оборванных электронных связей, а вторая — изменением структуры кластеров с ростом m , сопровождаемым

понижение их эффективной размерности. Описание сверхпроводящих свойств кластеров с взаимодействием электронов типа БКШ выполнено в рамках оболочечной модели. Показано, что притяжение между электронами в системе с конечным числом электронов приводит к появлению пика в электронной теплоемкости. Подобный пик наблюдался экспериментально в кластерах алюминия. Выполненный анализ также демонстрирует влияние четности или нечетности числа электронов на свойства кластера.

Оценивая работу В.С. Батурина, хотелось бы отметить, прежде всего, фундаментальность и новизну полученных результатов. Исследования показали ряд характерных особенностей физики наномасштабных материалов – изменение в широких пределах структуры кластеров в зависимости от их состава и размера, поведение ансамбля кластеров при нулевой и конечной температуре, сильное изменение параметров электронного спектра при изменении степени пассивации поверхности кластера. Эти выводы хорошо обоснованы, правильность и точность вычислений проверена путем выборочного использования более высоких параметров расчета, прослеживания внутренней согласованности результатов.

Проведение этих исследований, потребовавших сложных первопринципных расчетов и серьезной теоретического осмысливания результатов, говорит о высокой научной квалификации автора диссертации. В.С. Батурина хорошо понимает основные тенденции и потребности нанотехнологии и в соответствии с ними строит свою диссертационную работу. Полученные результаты представляют несомненный интерес как для фундаментальной науки, так и для практики. Они могут быть использованы в исследованиях, проводимых в ФИАН, МФТИ, ИОФ РАН, ИСАН, Физическом факультете МГУ, ИФТТ РАН и в других научно-исследовательских центрах. Основные результаты диссертации опубликованы в 3 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, включенных в список ВАК, многократно докладывались на российских и международных конференциях. Автореферат правильно и в полной мере отражает содержание диссертации.

По содержанию диссертации можно сделать два замечания:

1. Одним из практически важных и часто наблюдаемых свойств полупроводниковых наночастиц является их люминесценция. В возбужденном состоянии частица изменяет свое электронное строение за счет перехода одного электрона из валентной зоны в зону проводимости. Долгоживущее электронное возбуждение может привести и к перестройке атомной структуры частицы. Было бы уместно связать такую перестройку с обнаруженной в диссертации изменчивостью структуры кластеров и дать краткое качественное обсуждение этого вопроса.
2. Исследованный в главе 5 электронный спектр является спектром уравнения Кона-Шэма, а не спектром электронных квазичастиц, наблюдаемым на

эксперименте. Для целей автора – установление корреляций между атомной структурой и составом кластеров, с одной стороны, и видом электронного спектра, с другой, - использование спектра квазичастиц не является необходимым. Тем не менее, в диссертации следовало бы отметить это различие, чтобы избежать неверного понимания результатов.

Сделанные замечания имеют скорее характер пожелания для будущей работы и не снижают общей ценности диссертационной работы, выполненной на высоком научном уровне. Полученные в диссертации результаты являются оригинальными и имеют хорошие перспективы практического применения

Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, результаты которой имеют существенное значение для физики кластеров и наноструктур. Результаты, полученные в диссертации, имеют несомненную научную новизну и практическую ценность, опубликованы в ведущих научных журналах и представлены на международных конференциях.

Все основные результаты диссертации достаточно полно и своевременно опубликованы в авторитетных научных журналах Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Диссертация «Структура, стабильность и термодинамические свойства нанокластеров» полностью удовлетворяет всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 01.04.02 – теоретическая физика, а ее автор В.С. Батулин безусловно заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании лаборатории спектроскопии наноструктур Института спектроскопии РАН. Протокол № 1 от “21” января 2015 г

Зав. лабораторией спектроскопии
наноструктур Института спектроскопии АН
к.ф.-м.н., профессор МФТИ



Ю. Е. Лозовик

Отзыв утвержден на Ученом Совете ИСАН,
протокол № 1 от “27” января 2015 г

Подпись зав. лабораторией Ю. Е. Лозовика заверяю
Ученый секретарь

Института спектроскопии РАН
к.ф.-м.н.



Е.Б. Перминов

Адрес: 142190 г. Москва, г.Троицк, ул. Физическая, 5, ИСАН. Тел.:8 (495) 851-0579
Сайт: isan.troitsk.ru, Эл. почта: isan@isan.troitsk.ru

Список основных публикаций сотрудников Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института спектроскопии Российской академии наук (ИСАН), опубликованных за последние 5 лет по теме диссертации В. С. Батурина «Структура, стабильность и термодинамические свойства нанокластеров», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 — теоретическая физика

1. И.С. Осадько, "Флуктуирующая флуоресценция наночастиц", Москва, Физматлит, 2011, 320 с. ISBN 978-5-9221-1339-7.
2. Воскресенский В.М., Стародуб О.Р., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Маврин Б.Н. «МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ В НЕЛИНЕЙНООПТИЧЕСКОМ КРИСТАЛЛЕ НИОБАТА ЛИТИЯ» Кристаллография. 2011. Т. 56. № 2. С. 246-251.
3. Макаров Г.Н. «КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ КЛАСТЕРОВ И НАНОЧАСТИЦ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКАХ» Успехи физических наук. 2011. Т. 181. № 4. С. 365-387.
4. Korotaev, P. Yu.; Kaputkina, N. E.; Lozovik, Yu. E.; et al., Electronic excitations and transport in aperiodic sequences of quantum dots in external electric and magnetic fields// JOURNAL OF EXPERIMENTAL AND THEORETICAL PHYSICS Volume: 113 Issue: 4 Pages: 692-697 (2011).
5. P. Reineker, T. Hartmann, V.I. Yudson, "Model for the off-time distribution in blinking quantum dots" // Journal of Luminescence, **131** (3), 379-381 (2011)
6. A.F. Mukhamedgalieva, A.M. Bondar, I.M. Shvedov, M.A. Kononov, V.B. Laptev, N.N. Novikova, "Study of the nanoclusters and microstructures that appear on the surface of silicates under the resonance action of CO(2)-laser radiation" // Journal of Optical Technology, **78** (8), 508-511 (2011).
7. Konopsky, Valery N.; Basmanov, Dmitry V.; Alieva, Elena V.; et al., Size-dependent hydrogen uptake behavior of Pd nanoparticles revealed by photonic crystal surface waves// APPLIED PHYSICS LETTERS Volume: 100 Issue: 8 Article Number: 083108 (2012).
8. Крашенинников В.Н., Лопатко В.Б., Новосёлов А.Г., Перминов Е.Б. ,О ВЛИЯНИИ СТАБИЛЬНОСТИ ЛАЗЕРА НА ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ СПЕКТРОМЕТРАМИ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА// Перспективные материалы. 2013. Т. 14. С. 330-337
9. Osad'ko, I. S., Distribution of Photons in Single Quantum Dot Intermittent Photoluminescence with Power-Law Distribution of On/Off Intervals// JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C Volume: 117 Issue: 21 Pages: 11328-11336 (2013).
10. Ivanova, T. A.; Mavrin, B. N., Ab initio calculation of the structural and elastic properties, anisotropy, and hardness of nitrogen-doped diamond// CRYSTALLOGRAPHY REPORTS Volume: 59 Issue: 1 Pages: 93-97 Published: JAN 2014
11. Minogin, V. G ., Natural geometric representation for electron local observables// ANNALS OF PHYSICS Volume: 342 Pages: 1-10 Published: MAR 2014