

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Бушлановой Натальи Александровны

«Атомное строение и особые свойства наночастиц на основе кремния»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических
наук по специальности 01.04.02 — Теоретическая физика.

Первопринципное изучение свойств наночастиц, которому посвящена диссертация Н.А. Бушлановой, является нестандартной задачей, во многом отличной от вычисления свойств объёмных материалов. Из-за наличия большой свободной поверхности наночастицы легко изменяют свою форму и атомную структуру. Этот полиморфизм, а также ограничение объёма, в котором могут размещаться электроны, сильно влияют на свойства частиц, делая их нередко уникальными и чрезвычайно привлекательными для практического использования. Особый интерес вызывают наночастицы кремния, которые, в отличие от объёмного кремния, обладают хорошими фотолюминесцентными свойствами. По квантовому выходу и разработанности технологии они уступают наночастицам CdSe, но зато обладают отличными экологическими свойствами, что дает им неоспоримое преимущество в биомедицинских приложениях. Химики и технологи отмечают, что синтез нанокристаллов (НК) Si с высокими фотолюминесцентными характеристиками является намного более трудной задачей, чем синтез НК CdSe. Попытки переноса приемов и методов, отработанных на CdSe, на синтез НК Si оказались безрезультатными. Стало понятно, что наночастицы Si (и, вероятно, Ge) имеют важные индивидуальные особенности, которые требуют глубокого фундаментального изучения. Большинство этих особенностей связано с плохо изученными пока деталями атомного строения и энергетики наночастиц Si, сложными для прямого экспериментального исследования. В этой связи очень полезными оказываются расчеты из первых принципов, позволяющие получить недостающую информацию, компенсируя тем самым отсутствие экспериментальных данных. Изложенные обстоятельства делают тему диссертации Н.А. Бушлановой очень актуальной и важной с точки зрения фундаментальной науки и практики.

Диссертация состоит из Введения, пяти глав и Заключения. Первая и вторая главы диссертации имеют обзорный характер. В них обсуждаются, соответственно, экспериментальные и теоретические исследования структуры наночастиц. Отмечается, что большинство экспериментальных методов дает информацию только о средней структуре большого массива частиц, тогда как атомное строение отдельных частиц остается практически неисследованным. При описании методов расчета основное внимание уделено эволюционному методу USPEX и его недавней модификации, вычисляющей структуру сразу нескольких десятков

кластеров. Использование этой модификации позволило Н.А. Бушлановой рассчитать равновесную структуру многих сотен кластеров.

Остальные главы диссертации основываются на публикациях Н.А. Бушлановой и имеют оригинальный характер. В третьей главе исследуется структура кластеров кремния, пассивированных водородом. По результатам расчетов выделены 3 типа структуры (в порядке увеличения пассивации): (1) аморфные кластеры с оборванными электронными связями, (2) аморфные кластеры без оборванных связей, (3) кристаллические кластеры. Аморфные кластеры 1-ого типа являются термодинамически неустойчивыми. Ансамбль таких кластеров распадается на кластеры из чистого кремния и аморфные кластеры 2-ого типа. Кластеры типов (2) и (3), как правило, устойчивы. Интересно отметить появление кристаллических кластеров со структурой лонсдейлита (гексагонального алмаза). Их устойчивость несколько ниже, чем у кластеров со структурой алмаза, тем не менее, кристаллизация кремния в структуру лонсдейлита не является чисто расчетным результатом и подтверждена синтезом при высоком давлении. Энергии и фононные спектры кластеров Si_nH_{2m} , вычисленные в области составов $n \leq 21$ и $2m \leq 30$, позволили Н.А. Бушлановой рассчитать фазовую P-T диаграмму наносистемы Si-H. Имеющиеся измерения подтверждают правильность вычисленных границ фаз при давлении $P = 1 \cdot 10^{-4}$ атм., типичном для синтеза наночастиц. Границы фаз, рассчитанные при других давлениях, можно рассматривать как прогноз, дающий подсказки технологам и стимулирующий дальнейшие исследования.

Первый раздел главы 4 исследует электронную структуру кластеров Si-H. Расчеты показывают, что изменения в электронной структуре хорошо коррелируют со стабильностью кластеров и их строением. В нестабильных аморфных кластерах 1-ого типа область энергетической щели HOMO-LUMO заполнена уровнями оборванных связей, формирующими ловушки заряда. В стабильных кластерах других типов такие электронные уровни отсутствуют. Построенная для кластеров Si_nH_{2m} карта ширины щели HOMO-LUMO, показывает, что с увеличением пассивации щель увеличивается в 2-3 раза. Увеличение происходит монотонно, причем самый быстрый рост ширины щели приходится на аморфные кластеры 2-ого типа. На карте также заметно сужение щели с увеличением размера кластера, многократно обсуждавшееся в литературе, однако эта зависимость выражена гораздо слабее. Второй раздел главы посвящен магнитным свойствам кластеров Si_nO_m с большим содержанием кислорода $m > 2n$. Показано, что большинство таких кластеров имеют ненулевые спиновые моменты на атомах O, расположенных на поверхности. Для этих кластеров характерны слабое обменное взаимодействие между спинами и антиферромагнитное спиновое упорядочение.

Пятая глава посвящена исследованию ловушек заряда в кластерах CdSe. Выбор этих кластеров объясняется обилием экспериментальных данных по частицам CdSe. Однако даже для них пока нет экспериментальной информации о структуре

ловушек, т.е. о том, на каких группах атомов локализируются электронные состояния. Для решения этой задачи проведены расчеты локализации волновых функций в кластерах Cd_nSe_m с $n, m \leq 15$. Выяснено, что кластеры с ловушками очень немногочисленны и обладают, как правило, низкой стабильностью. Глобальная оптимизация структуры кластеров является необходимым условием для получения правильных результатов. В кластере, просто «вырезанном» из кристалла CdSe, имеются многочисленные уровни ловушек, заполняющие щель НОМО-LUMO. Релаксация структуры к ближайшему локальному минимуму энергии резко сокращает их число, а глобальная оптимизация структуры в большинстве случаев уничтожает все уровни, расположенные внутри щели. Найденное в расчетах энергетическое распределение ловушек соответствует данным экспериментов, в отличие от других теоретических работ, не использовавших глобальную оптимизацию структуры. В диссертации изучены атомное строение ловушек и квантовые механизмы, обеспечивающие захват зарядов, дана классификация ловушек. Два из трех найденных механизмов являются новыми. Это исследование поможет технологам более эффективно подавлять ловушки, повышая тем самым люминесцентные и транспортные свойства наночастиц.

Представленная диссертация имеет высокий научный уровень. Природа кластеров исследуется Н.А. Бушлановой сразу по нескольким свойствам, что дает изучению необходимую глубину и надежность, предохраняя от односторонних и поспешных выводов. Наряду с описанием расчетных результатов, раскрываются физические механизмы, определяющие их появление. Характерным примером является изучение аморфных кластеров Si-H в главах 3 и 4. Закономерности в изменении структуры кластеров объяснены формированием новых Si-Si связей, которые уничтожают оборванные электронные связи и, одновременно, усиливают аморфную деформацию кластеров. Действие этого механизма прослежено не только в структуре кластеров, но и в их термодинамической устойчивости, фононных и электронных спектрах. В ходе работы получено много новых результатов. Наиболее важные из них относятся к закономерностям формирования структуры в Si-H кластерах, построению фазовой P-T диаграммы этой системы, атомному строению ловушек заряда в кластерах CdSe. Следует также отметить стремление Н.А. Бушлановой сопоставить расчеты с данными эксперимента и сделать их полезными для практики.

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

- 1). На стр. 31 автор указывает на появление в расчетах кластеров со структурой лонсдейлита и, в качестве косвенного экспериментального подтверждения, ссылается на работу Nano letters, 18, 5989–5995 (2018). В этой работе нанокристаллы Si со структурой лонсдейлита были получены при давлении ~13 ГПа и температуре 870К. Область столь высокого давления отсутствует на фазовой диаграмме рис. 3.12 и, кроме того, на этом рисунке не указан тип

структуры кристаллических кластеров. Согласно рис. 3.3, кластеры со структурой лонсдейлита являются термодинамически неустойчивыми. Возможно, они становятся стабильными при большем содержании водорода, но соответствующая информация в диссертации отсутствует. Желательно объяснить этот результат более подробно.

2). В названии диссертации используется термин «наночастицы», для которых характерный размер 2-10 нм. В то же время в работе рассматриваются кластеры с размером порядка 1 нм. Не лучше ли было бы использовать название «нанокластер» в названии диссертации?

3). На стр. 31 после уравнения 3.1 имеется опечатка в выражении для $\Delta E_{Si}(n, 2m)$.

Данные замечания носят уточняющий характер и не снижают ценности полученных результатов. Диссертационная работа соответствует специальности 01.04.02 – теоретическая физика. Автореферат правильно отражает структуру и содержание работы. Диссертационная работа «Атомное строение и особые свойства наночастиц на основе кремния» полностью удовлетворяет требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор, Н.А. Бушланова заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика.

Заместитель директора по науке
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина
Российской академии наук
доктор физико-математических наук,

Рыжов Валентин Николаевич

21.02.2022 г.

Подпись В.Н. Рыжова удостоверяю

Директор
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина
Российской академии наук
Академик РАН,



Вадим Вениаминович Бражкин

Данные оппонента.

Адрес: 108840, г.Москва, г.Троицк, Калужское шоссе, стр. 14

e-mail: ryzhov@hppi.troitsk.ru

тел.: +7(495) 851-00-13

Список основных работ оппонента по теме защищаемой диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет.

1. Dzhavadov LN, Brazhkin VV, Fomin YD, Ryzhov VN, Tsiok EN. «Experimental study of water thermodynamics up to 1.2 GPa and 473 K». The Journal of chemical physics. 2020 Apr 21;152(15):154501.
2. Fomin YD, Tsiok EN, Ryzhov VN. «Possible phase transition in liquid caesium at ambient pressure». Physics and Chemistry of Liquids. 2019 Sep 3;57(5):650-7.
3. Brazhkin VV, Prescher C, Fomin YD, Tsiok EN, Lyapin AG, Ryzhov VN, Prakapenka VB, Stefanski J, Trachenko K, Sapelkin A. «Comment on “behavior of supercritical fluids across the ‘Frenkel line’”». The Journal of Physical Chemistry B. 2018 May 4;122(22):6124-8.
4. Kryuchkov NP, Yurchenko SO, Fomin YD, Tsiok EN, Ryzhov VN. «Complex crystalline structures in a two-dimensional core-softened system». Soft Matter. 2018;14(11):2152-62.
5. Fomin YD, Ryzhov VN, Tsiok EN, Proctor JE, Prescher C, Prakapenka VB, Trachenko K, Brazhkin VV. «Dynamics, thermodynamics and structure of liquids and supercritical fluids: crossover at the Frenkel line». Journal of Physics: Condensed Matter. 2018 Mar 6;30(13):134003.
6. Brazhkin VV, Fomin YD, Ryzhov VN, Tsiok EN, Trachenko K. «Liquid-like and gas-like features of a simple fluid: An insight from theory and simulation». Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 2018 Nov 1;509:690-702.
7. Tsiok EN, Fomin YD, Ryzhov VN. «Random pinning elucidates the nature of melting transition in two-dimensional core-softened potential system. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications». 2018 Jan 15;490:819-27.
8. Tareyeva EE, Fomin YD, Tsiok EN, Ryzhov VN. «Supercritical anomalies and the Widom line for the isostructural phase transition in solids». Theoretical & Mathematical Physics. 2018 Jan 1;194(1).
9. Fomin YD, Gaiduk EA, Tsiok EN, Ryzhov VN. «The phase diagram and melting scenarios of two-dimensional Hertzian spheres». Molecular Physics. 2018 Nov 17;116(21-22):3258-70.
10. Fomin YD, Ryzhov VN, Tsiok EN, Brazhkin VV. «Excitation spectra of liquid iron up to superhigh temperatures». Journal of Physics: Condensed Matter. 2017 Jul 31;29(34):345401.