

## 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.

Диссертационная работа Н.А. Бушлановой посвящена теоретическому исследованию атомной структуры и электронных свойств наночастиц на основе кремния и нанокластеров  $Cd_nSe_m$ . Физические свойства наночастиц сильно отличаются от свойств соответствующих объёмных материалов за счет ограничения объёма и большой доли поверхностных атомов. Этот факт определяет широкое применение наноматериалов в оптоэлектронике, фотовольтаике, а также биологии и медицине. Одними из наиболее привлекательных объектов являются частицы элементов IV группы, в частности, кремния. Интерес к их свойствам резко возрос со времени открытия фотолюминесценции в пористом кремнии: В отличие от объёмного кремния, не проявляющего заметной фотолюминесцентной активности из-за непрямого характера минимальной полупроводниковой щели, люминесценция наночастиц кремния наблюдалась как в ИК, так и оптическом диапазоне. Важной практической задачей является синтез наночастиц кремния разного размера, способных эффективно излучать свет во всем видимом диапазоне длин волн. Основные трудности связаны со сравнительно небольшими частицами диаметром 2-5 нм, которые могут образовываться как с аморфной, так и с кристаллической структурой. Эксперименты показывают, что такие частицы имеют заметный квантовый выход фотолюминесценции только при кристаллической атомной структуре. Аморфная (стеклоподобная) структура частиц вызывает появление зарядовых ловушек, способствующих безызлучательной рекомбинации возбужденных состояний, что драматически снижает квантовый выход. Из-за трудностей экспериментального исследования структуры и свойств наночастиц большую роль в их фундаментальном изучении играют первопринципные расчеты. Ожидается, что такие расчеты позволят качественно и количественно изучить основные механизмы структурообразования и формирования особых свойств нанокремния. В свете этой ситуации тема диссертации Н. А. Бушлановой является безусловно актуальной.

Диссертационная работа состоит из Введения, пяти глав, Заключение и списка литературы. Во Введении обоснована актуальность работы, сформулированы её цели и задачи, представлены положения, выносимые на защиту, обсуждены новизна и практическая ценность исследования.

Ключевой проблемой в изучении свойств наночастиц является понимание их атомной структуры. В первой главе описана современная ситуация в области экспериментального исследования структуры наночастиц. Вторая глава посвящена

теоретическому исследованию наночастиц, прежде всего методам вычисления их равновесной структуры. Первый раздел этой главы представляет собой обзор литературы, касающейся наиболее часто используемых методов структурной оптимизации материалов. Во втором разделе подробно описаны методы, использованные в диссертационной работе для расчета равновесной структуры кластеров.

Следующие главы посвящены результатам исследований, проведенных Н.А. Бушлановой. В третьей главе диссертации изучены изменения, которые происходят в структуре кластеров  $Si_nH_{2m}$  при увеличении пассивации их поверхности водородом. Н. А. Бушлановой показано, что при постепенном росте пассивации структура кластера проходит через три фазы: 1) кластеры с аморфной структурой, содержащие оборванные электронные связи, 2) кластеры с аморфной структурой, но без оборванных связей, и 3) кристаллические кластеры. Аморфные кластеры с оборванными связями термодинамически неустойчивы, тогда как остальные две фазы - стабильны. Конкретные границы между фазами определяются процессами самозалечивания оборванных электронных связей в кластерах. Самозалечивание происходит за счет образования дополнительных Si-Si связей, что является энергетически выгодным, но приводит к постепенно усиливающейся деформации структуры. Деформация достигает максимума на границе между аморфными кластерами I и II типа, что проявляется в наиболее жестких колебательных частотах решётки Si в кластерах с такой степенью пассивации. В работе рассчитаны границы основных фаз на фазовой P-T диаграмме. Отмечено, что имеющиеся экспериментальные данные хорошо согласуются с рассчитанными границами.

Четвертая глава посвящена электронной структуре кластеров кремния. В первом разделе исследована зависимость плотности электронных состояний (DOS) в кластерах  $Si_nH_{2m}$  от степени пассивации. Найдено, что аморфные кластеры с оборванными связями имеют многочисленные электронные уровни внутри HOMO-LUMO щели. При увеличении пассивации число таких уровней уменьшается, а в кристаллических кластерах они полностью отсутствуют. Построена карта ширины щели HOMO-LUMO в координатах  $(n, 2m)$ . Она показывает, что при увеличении пассивации в кластерах  $Si_nH_{2m}$  происходит постепенное увеличение ширины щели. Во втором разделе представлены результаты расчетов магнитных свойств кластеров кремния  $Si_nO_m$  с большим содержанием кислорода  $m > 2n$ . Найдено, что такие кластеры являются магнитными с преимущественно антиферромагнитным упорядочением спинов и температурой Нейля порядка 10 К.

Наличие ловушек заряда способствует безызлучательной рекомбинации электронных возбуждений и сильно уменьшает квантовый выход фотолюминесценции. В пятой главе диссертации расчет и анализ зарядовых ловушек проведен на примере кластеров  $Cd_nSe_m$ . Такой выбор объекта исследования обусловлен тем, что наночастицы CdSe на сегодняшний день

являются наиболее экспериментально изученными. В диссертации на основе расчета большого числа кластеров показана связь между наличием ловушек и нестабильностью кластеров, выделены основные типы ловушек и дана их классификация. Исследованы квантовые механизмы, приводящие к локализации электронных состояний в кластерах  $Cd_nSe_m$ . Проведенные исследования согласуются с имеющимися немногочисленными экспериментальными данными. Они существенно расширили и углубили информацию о строении ловушек в наночастицах CdSe и механизмах захвата ими зарядов. В Заключение перечислены основные результаты, полученные в диссертационной работе.

Диссертационное исследование Н. А. Бушлановой выполнено на высоком научном уровне. Особо хотелось бы отметить тщательный расчет оптимальной структуры кластеров, что позволило установить тесную связь между стабильностью кластеров и их электронными свойствами (шириной щели НОМО-LUMO, наличием внутри неё электронных уровней и ловушек заряда и т.д.). Новым и эффективным подходом является использование больших массивов кластеров для изучения закономерностей изменения свойств в наночастицах кремния и CdSe. В своей работе Н. А. Бушланова не ограничивается стандартными первопринципными вычислениями, а стремится довести расчеты до такого уровня, при котором видна их связь с данными эксперимента. Можно выделить следующие наиболее значимые и, безусловно, новые результаты работы:

- 1) Расчет равновесной структуры больших массивов кластеров Si-H, Si-O и Cd-Se.
- 2) Исследование перехода из аморфного в кристаллическое состояние в кластерах Si-H, построение фазовой P-T диаграммы этой системы.
- 3) Изучение соответствия между атомной структурой кластеров Si-H и их электронными свойствами.
- 4) Установление атомного строения наиболее эффективных ловушек заряда в кластерах системы Cd-Se, их распределение по энергии и механизмы захвата.

По диссертационной работе имеется одно замечание. На страницах 26-27 описан расчет оптимальной структуры кластеров. Для ускорения расчетов сначала выполняется оптимизация с использованием полуэмпирического метода AM1. Полученные структуры используются затем как начальные конфигурации в оптимизации в рамках ТФП. Желательно представить данные, показывающие, что эта процедура не ограничивает пространство поиска оптимальной структуры.

Данное замечание носит уточняющий характер и не снижает 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.

Научный сотрудник Сколковского Института  
науки и технологий,  
кандидат физико-математических наук,

Рыбковский Дмитрий Владимирович.

"02" марта 2022

Подпись Д.В. Рыбковского удостоверяю

Ученый секретарь  
Сколковского института науки и технологий  
кандидат технических наук,



Сафонов Александр Александрович.

"02" марта 2022 г.

Данные оппонента:

Адрес: Территория Инновационного Центра "Сколково", Большой бульвар д.30,  
стр.1, Москва 121205.

e-mail: rybkovskiyd@gmail.com

тел.: +7(905) 748-00-14

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

1. N.R. Arutyunyan, D.V. Rybkovskiy, E.A. Obraztsova, E.D. Obraztsova, «Size-induced evolution of optical properties in gallium selenide thin layers», *J. Lumin.* 242 (2021) 118546. doi:10.1016/j.jlumin.2021.118546.
2. A. Impellizzeri, A.A. Vorfolomeeva, N. V. Surovtsev, A. V. Okotrub, C.P. Ewels, D. V. Rybkovskiy, «Simulated Raman spectra of bulk and low-dimensional phosphorus allotropes», *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 16611–16622. doi:10.1039/d1cp02636d.
3. B. V. Senkovskiy, A. V. Nenashev, S.K. Alavi, Y. Falke, M. Hell, P. Bampoulis, D. V. Rybkovskiy, D.Y. Usachov, A. V. Fedorov, A.I. Chernov, F. Gebhard, K. Meerholz, D. Hertel, M. Arita, T. Okuda, K. Miyamoto, K. Shimada, F.R. Fischer, T. Michely, S.D. Baranovskii, K. Lindfors, T. Szkopek, A. Grüneis, «Tunneling current modulation in atomically precise graphene nanoribbon heterojunctions», *Nat. Commun.* 12 (2021) 2542. doi:10.1038/s41467-021-22774-0.
4. E. Picheau, A. Impellizzeri, D. Rybkovskiy, M. Bayle, J.-Y. Mevellec, F. Hof, H. Saadaoui, L. Noé, A.C. Torres Dias, J.-L. Duvail, M. Monthieux, B. Humbert, P. Puech, C.P. Ewels, A. Pénicaud, Intense Raman D «Band without Disorder in Flattened Carbon Nanotubes», *ACS Nano.* 15 (2021) 596–603. doi:10.1021/acsnano.0c06048.
5. P. V. Fedotov, D. V. Rybkovskiy, A.I. Chernov, E. A. Obraztsova, E. D. Obraztsova, «Excitonic Photoluminescence of Ultra-Narrow 7-Armchair Graphene Nanoribbons Grown by a New “ Bottom-Up ” Approach on a Ni Substrate under Low Vacuum», *J. Phys. Chem. C* 2020, 124, 47, 25984–25991. doi:10.1021/acs.jpcc.0c07369
6. A. G. Kvashnin, D. V. Rybkovskiy, V. P. Filonenko, V. I. Bugakov, I. P. Zibrov, V. V. Brazhkin, A. R. Oganov, A. A. Osipsov, and A. Y. Zakirov, «WB5-x: Synthesis, Properties, and Crystal Structure — New Insights into the Long-Debated Compound», *Advanced Science* 7 (2020) 2000775. doi: 10.1002/adv.202000775
7. A.A. Tonkikh, V.I. Tsebro, E.A. Obraztsova, D. V. Rybkovskiy, A.S. Orekhov, I.I. Kondrashov, E.I. Kauppinen, A.L. Chuvilin, E.D. Obraztsova, «Films of filled single-wall carbon nanotubes as a new material for high-performance air-sustainable transparent conductive electrodes operating in a wide spectral range», *Nanoscale.* 11 (2019) 6755–6765. doi:10.1039/c8nr10238d.
8. D.V. Rybkovskiy, A. Impellizzeri, E.D. Obraztsova, C.P. Ewels, «Polyiodide structures in thin single-walled carbon nanotubes: A large-scale density-functional study», *Carbon N. Y.* 142 (2019) 123–130. doi:10.1016/J.CARBON.2018.10.049.
9. V. Tayari, B. V. Senkovskiy, D. Rybkovskiy, N. Ehlen, A. Fedorov, C.-Y. Chen, J. Avila, M. Asensio, A. Perucchi, P. di Pietro, L. Yashina, I. Fakih, N. Hemsworth, M. Petrescu, G. Gervais, A. Grüneis, T. Szkopek, «Quasi-two-dimensional thermoelectricity in SnSe», *Phys. Rev. B.* 97 (2018) 045424. doi:10.1103/PhysRevB.97.045424.