

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт спектроскопии
Российской академии наук (ИСАН)
д.ф.-м.н., проф. Задков В.Н.

«24» февраля 2022 г.

Отзыв ведущей организации

на диссертацию Бушлановой Натальи Александровны «Атомное строение и особые свойства наночастиц на основе кремния», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика

Диссертационная работа Бушлановой Н.А. посвящена теоретическому изучению структуры и свойств наночастиц на основе кремния. Актуальность этой темы связана с особым местом, которое занимают наночастицы кремния в индустрии наноматериалов. Их явным преимуществом являются высокие экологические свойства, делающие возможным применение в биологии и медицине. Этим они выгодно отличаются от наночастиц CdSe, содержащих в своём составе тяжёлый металл - Cd. Фактором, стимулирующим их использование, является и необычайно развитая индустрия кремния. Как известно, кристаллический кремний не является фотолюминесцентным материалом из-за непрямого характера минимальной щели. В отличие от него, наноразмерный кремний, в котором импульс электрона не сохраняется, показывает неплохие фотолюминесцентные свойства. Однако получить столь же высокие результаты и такую же отработанную технологию, как для наночастиц CdSe, для наночастиц кремния пока не удастся. Простой перенос приемов, отлично зарекомендовавших себя для CdSe (пассивация поверхности органическими молекулами, использование структуры остов/оболочка), не принес заметных результатов. Склонность кремния к аморфизации ведет к образованию на его поверхности оборванных электронных связей (dangling bonds), играющих роль ловушек заряда, которые сильно снижают транспортные и фотолюминесцентные свойства наночастиц. Было замечено, что свойства нанокремния сильно зависят от его структуры. Так квантовый выход фотолюминесценции в аморфном нанокремнии не превышает 1-2 %, тогда как в нанокристаллах его величина достигает 60 %. Однако конкретные механизмы, управляющие эффективностью фотолюминесценции, как и само атомное строение наночастиц известны все ещё недостаточно. В свете этих фактов, изучение структуры и её влияния на свойства наночастиц кремния, которым посвящена диссертация Н. А. Бушлановой, являются востребованными для развития нанотехнологии.

Диссертация состоит из Введения, пяти глав и Заключения. Во Введении обосновывается актуальность диссертационного исследования, формулируются его цели и задачи. В этом же разделе приводятся положения, выносимые на защиту, информация о новизне и значимости исследования, об апробации работы и о публикации её результатов. В первой главе диссертации обсуждаются часто используемые экспериментальные методы определения структуры наночастиц: рентгеновская дифракция, просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, ИК Фурье-спектроскопия и спектроскопия ЯМР. Отмечается, что эти методы дают усреднённые данные о структуре больших массивов наночастиц, имеющих значительный разброс по

размеру и составу. Сведения же о расположении атомов в отдельных наночастицах практически отсутствуют.

Во второй главе диссертации рассматриваются основные методы вычисления равновесной структуры нанокластеров, базирующиеся на расчётах из первых принципов. Поскольку равновесная структура должна иметь наименьшую полную энергию, её нахождение сводится к поиску глобального минимума энергии в пространстве атомных конфигураций. Так как энергетическая поверхность имеет сложный рельеф с множеством локальных минимумов, оврагов и других особенностей, правильный выбор метода поиска глобального минимума имеет большое значение. В диссертации дано краткое описание нескольких современных методов: имитации отжига, метода basing hopping, использующего последовательное упрощение рельефа, метода птичьей стаи и методов, основанных на эволюционном алгоритме. Последняя группа методов, реализованная в программном комплексе USPEX, описана особенно подробно. Большое внимание уделено недавней модификации кода USPEX, предназначенной для нахождения равновесной структуры в группе кластеров, имеющих близкий состав. Эта модификация (совместная разработка ФИАН и Сколтех) ускорила расчет структуры кластеров на полтора порядка. Её использование в диссертации позволило провести масштабное изучение закономерностей структуры и свойств наночастиц.

Последующие главы диссертации основаны на результатах, полученных Бушлановой Н.А. В третьей главе исследуются изменения структуры и свойств кластеров Si-H при изменении степени пассивации. Проведенные расчеты показали, что кластеры меняют свою структуру при увеличении пассивации водородом в следующей последовательности: 1. Аморфные кластеры, имеющие оборванные электронные связи на поверхности, 2. Аморфные кластеры без оборванных связей, 3. Кристаллические кластеры. Интересным результатом является обнаружение механизма, вызывающего аморфизацию структуры. Автором показано, что кристаллическая структура формируется, если у кластера «вырезанного» из кристалла кремния все оборванные связи пассивированы водородом. Если водорода недостаточно, то остающиеся непассивированные связи соединяются попарно, образуя новые Si-Si связи. Образование дополнительных Si-Si связей является энергетически выгодным, но деформирует кристаллическую решетку, вызывая её аморфизацию. Поскольку деформация решетки имеет предел, связанный с её прочностью, то при сильном уменьшении пассивации все оборванные связи не могут быть нейтрализованы. Часть из них остается на поверхности кластера, что соответствует первому типу аморфных кластеров. Проведенный термодинамический анализ показал, что аморфные кластеры, имеющие оборванные связи, термодинамически нестабильны. Фазовая P-T диаграмма наносистемы Si-H, построенная по результатам расчетов, описывает 3 фазы: кластеры из чистого кремния, аморфные кластеры Si-H второго типа и кристаллические кластеры. Сравнение прогнозируемых значений температур на границах аморфной фазы при $P=1 \cdot 10^{-4}$ атм. с данными эксперимента свидетельствует об их разумном согласии. Построенная фазовая диаграмма может быть полезна материаловедам, технологам и химикам, работающим над улучшением фотолюминесцентных свойств наночастиц кремния.

Четвёртая глава диссертации посвящена электронным и магнитным свойствам наночастиц Si-H и Si-O. В разделе 4.1 рассматривается влияние изменений структуры, вызванных пассивацией, на электронные спектры кластеров Si-H. Найдено, что в аморфных кластерах первого типа вся область щели заполнена уровнями, которые соответствуют состояниям оборванных электронных связей. В аморфных кластерах второго типа таких уровней мало и они располагаются вблизи краев щели, тогда как в кристаллических кластерах внутрищелевые состояния полностью отсутствуют. Построенная в координатах (n,m) карта ширины полупроводниковой щели E_g в кластерах Si_nH_{2m} показывает монотонный рост E_g с увеличением пассивации, который идет наиболее быстро в аморфных кластерах второго типа. Отметим, что эта картина изменения электронной структуры

хорошо согласуется с имеющимися на сегодня данными эксперимента. В разделе 4.2 исследуется спиновая структура кластеров Si-O с содержанием кислорода большим, чем в SiO₂. Интерес к этому вопросу связан с возможностью использования этих кластеров в качестве наноманитов. Избыточные атомы кислорода располагаются на поверхности кластеров. Проведенные исследования показали, что из 5 атомных групп, характерных для сверхокисленных кластеров Si-O, 3 – магнитные. Найдено, что доминирует антиферромагнитное упорядочение спинов, расположенных на разных атомах. Однако энергия, требуемая для изменения взаимной ориентации спинов, в большинстве случаев мала – 1 мэВ и меньше. Это обстоятельство делает перспективы создания наноманитов на основе кластеров Si-O весьма сомнительными.

В пятой главе исследуются строение и свойства ловушек заряда в наночастицах CdSe. Исследование проводится на 225 кластерах Cd_nSe_m с n,m ≤ 15, имеющих глобально оптимизированную структуру. Ловушкой, несколько условно, считается фрагмент структуры, локализуящий электронное состояние не более, чем на 4 атомах. Оптимизация структуры сильно подавляет возникновение ловушек: они существуют всего на 5 % кластеров, а их уровни располагаются вблизи краев щели. Найденное спектральное распределение ловушек хорошо согласуется с данными эксперимента. Всего найдено свыше 30 ловушек различного строения, относящихся к 3 разным типам или являющихся комбинацией ловушек меньшего размера. Показано, что локализация электронов в ловушках вызывается одним из 3 механизмов, действие которых объяснено с позиций квантовой теории. Надо отметить, что несмотря на хорошую изученность наночастиц CdSe, автору удалось получить совершенно новые теоретические результаты о строении ловушек и механизмах захвата ими носителей.

В Заключение сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

Результаты исследований были опубликованы в 3 статьях в физических и нанотехнологических журналах, относящихся к первому и второму квартилям списка Web of Sciences, и доложены на 6 российских и международных конференциях.

Полученные результаты являются новыми и оригинальными. Кроме фундаментального значения, связанного с выявлением закономерностей в строении и свойствах наночастиц кремния, они имеют и несомненное прикладное значение для нанотехнологии, способствуя оптимальному выбору режима синтеза и лигандов.

Результаты диссертации могут быть использованы в исследованиях, проводимых в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН, Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Институте спектроскопии РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (физический и химический факультеты) и в других научных организациях РФ, специализирующихся на развитии нанотехнологии.

По диссертационной работе можно сделать три замечания:

1. В диссертации первопринципные расчеты выполнены с часто используемыми гибридными функционалами PBE и B3LYP. Известно однако, что выбор наилучшего функционала плотности не является вполне однозначным и несколько варьируется от материала к материалу. Желательно уточнить, насколько полученные результаты чувствительны к выбору того или иного функционала.

2. При изучении слабо пассивированных нанокластеров Si_nH_{2m} была отмечена неустойчивость их ансамбля к перераспределению водорода между кластерами. В диссертации высказано предположение, что подобная неустойчивость может иметь место и на поверхности отдельной наночастицы Si-H диаметром 2-7 нм. Следовало бы пояснить, на чём основано это предположение.

3. В третьей главе диссертации показано, что в кластерах Si_nH_{2m} появление электронных состояний в области полупроводниковой щели тесно связано с нестабильностью к перераспределению атомов между кластерами. Напрашивается

предположение, что такого рода связь является достаточно общей. К сожалению, для кластеров Cd_nSe_m этот вопрос не обсуждается.

Сделанные замечания имеют уточняющий характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы. Проведенные исследования имеют высокий научный уровень и полностью соответствуют цели диссертации. Обоснованность и высокая достоверность полученных результатов не вызывают сомнений. Особо следует отметить масштабность выполненных первопринципных исследований. Для изучения закономерностей в наносистемах Si-H и Cd-Se рассчитывались сотни кластеров, покрывающих обширные области размеров и составов. Благодаря глобальной оптимизации структур всех кластеров удалось выявить неочевидные связи между составом, структурой и свойствами кластеров, получить целостную картину происходящих в них явлений.

По своей направленности выполненное диссертационное исследование соответствует специальности 01.04.02 – теоретическая физика. Список цитированной литературы соответствует теме исследования. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По своей актуальности, новизне, достоверности, научному уровню, фундаментальной и практической значимости диссертационная работа «Атомное строение и особые свойства наночастиц на основе кремния» полностью удовлетворяет требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», а её автор, Бушланова Н.А. несомненно заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.02 – теоретическая физика.

Доклад автора по материалам диссертации был сделан на семинаре Лаборатории спектроскопии наноструктур ИСАН 26.01.2022 г.

Отзыв утверждён и одобрен на заседании семинара Лаборатории спектроскопии наноструктур ИСАН 26.01.2022 г., протокол № 1.

Отзыв на диссертацию утверждён на заседании Учёного совета ИСАН 28 января 2022 г., протокол № 1.

Отзыв составил Лозовик Юрий Ефремович.

Заведующий Лабораторией
спектроскопии наноструктур
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки
Институт спектроскопии
Российской академии наук (ИСАН),
кандидат физ.-мат. наук, профессор МФТИ
e-mail: lozovik@isan.troitsk.ru
тел. +7 (495) 851-08-81



/Лозовик Юрий Ефремович/

Подпись Лозовика Ю.Е. удостоверяю:

Учёный секретарь ИСАН
кандидат физ.-мат. наук

/Кильдиярова Римма Рифовна/

Адрес ИСАН:
108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая 5, Институт спектроскопии РАН
e-mail: isan@isan.troitsk.ru
тел. +7 (495) 851-02-21



Список публикаций Лозовика Ю.Е. по теме диссертации

1. Bondarev, I.V., Berman, O.L., Kezerashvili, R.Y. and Lozovik, Y.E., 2021. «Crystal phases of charged interlayer excitons in van der Waals heterostructures». *Communications Physics*, 4(1), pp.1-13.
2. Sokolik AA, Kotov OV, Lozovik YE. «Plasmonic modes at inclined edges of anisotropic two-dimensional materials». *Physical Review B*. 2021 Apr 2;103(15):155402.
3. Astrakharchik GE, Kurbakov IL, Sychev DV, Fedorov AK, Lozovik YE. «Quantum phase transition of a two-dimensional quadrupolar system». *Physical Review B*. 2021 Apr 1;103(14):L140101.
4. Siahlo AI, Popov AM, Poklonski NA, Lozovik YE, Vyrko SA. «Graphene membrane-based NEMS for study of interface interaction». *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2020 Jan 1;115:113645.
5. Lozovik YE. «New effects in and control of exciton systems in quasi-two-dimensional structures». *Physics-Uspokhi*. 2019 Feb;61(11):1094.
6. Nechepurenko IA, Andrianov ES, Zyablovsky AA, Dorofeenko AV, Pukhov AA, Lozovik YE. «Absorption sensor based on graphene plasmon quantum amplifier». *Physical Review B*. 2018 Aug 10;98(7):075411.
7. Siahlo AI, Poklonski NA, Lebedev AV, Lebedeva IV, Popov AM, Vyrko SA, Knizhnik AA, Lozovik YE. «Structure and energetics of carbon, hexagonal boron nitride, and carbon/hexagonal boron nitride single-layer and bilayer nanoscrolls». *Physical Review Materials*. 2018 Mar 12;2(3):036001.
8. Pikalov AM, Dorofeenko AV, Granovsky AB, Lozovik YE. «Plasmons in Chains of Spherical Nanoparticles with the Account of All Pairwise Interactions. *Journal of Communications Technology & Electronics*». 2018 Mar 1;63(3).
9. Sokolik AA, Zabolotskiy AD, Lozovik YE. «Many-body effects of Coulomb interaction on Landau levels in graphene». *Physical Review B*. 2017 Mar 1;95(12):125402.
10. Valuev I, Belousov S, Bogdanova M, Kotov O, Lozovik Y. «FDTD subcell graphene model beyond the thin-film approximation». *Applied Physics A*. 2017 Jan;123(1):1-7.