

## **Отзыв официального оппонента на диссертационную работу**

**Корепанова  
Виталия Игоревича**

### **«Размерные эффекты и количественный анализ спектров**

**комбинационного рассеяния наночастиц и сред с локальным порядком»,**

представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 05.27.01 — «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах».

#### **Актуальность темы диссертации**

Интенсивно развивающийся рынок двумерных углеродных материалов обязан своему появлению графену с перспективой применения в высокоскоростных транзисторах, оптоэлектронных устройствах, сенсорах. В одном ряду с графенами особое место отводится аллотропным формам наноразмерного углерода, фуллеренам, нанотрубкам, наноалмазам и т.д., которые могут быть использованы в качестве строительных блоков для синтеза реальных 3D-углеродных материалов с заданными и контролируемыми структурой и свойствами.

Создание новых материалов для решения разнообразных нанотехнологических задач, таких как хранение энергии, биомедицинские и фармацевтические применения, нанoeлектроника, предполагает широкое использование и развитие методов диагностики наноуглеродных материалов. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) является одним из основных методов, позволяющих характеризовать состав, однородность и дефектность структуры наноматериалов. К настоящему времени собран большой объем данных по КР-спектроскопии низкоразмерных материалов, что потребовало их детального анализа, разработки алгоритмов и численных подходов к обработке КР спектров.

В этой связи работа Корепанова В.И., содержащая комплексные исследования, включающие подготовку образцов наноматериалов, их экспериментальное спектроскопическое изучение, моделирование структуры и свойств изученных объектов, а также сопоставление расчётных и экспериментальных данных, безусловно, является *своевременной и актуальной*.

Целью работы является создание научно обоснованной, физически согласованной системы количественного анализа КР-спектров низкоразмерных систем, позволяющей извлекать информацию о масштабе локальной упорядоченности объектов.

### **Новизна и достоверность результатов исследований**

В диссертационной работе предлагается трёхмерная модель локализованных фононов (МЛФ), которая позволяет унифицировать описание фононной дисперсии, выбрать локализирующую функцию и анизотропию сечения рассеяния.

Впервые выполнены детальные исследования КР спектров и их анализ в рамках МЛФ для наночастиц алмаза, отличающихся по способу синтеза и среднему размеру.

Разрабатываемый модельный подход позволил провести анализ КР спектров непрерывных сред с локальным порядком (кремнезем и вода) и определить характерный размер локальных упорядоченных доменов.

Впервые проведено сравнение результатов МЛФ и эласто-динамического подхода при анализе экспериментальных КР спектров наночастиц ZnO. Показано, что их низкочастотная область обусловлена локализованными акустическими фононами. Подход МЛФ позволил количественно проанализировать эти моды в терминах размера кристаллитов.

Впервые предложена универсальная подгоночная функция, позволяющая описывать асимметричное уширение для широкого ряда принципиально отличающихся объектов, независимо от причины асимметричного уширения линий.

Достоверность результатов гарантируется использованием современных инструментов экспериментальной спектроскопии, а также вычислительных пакетов, протестированных на широком ряде объектов в различных лабораториях.

### **Структура и основное содержание диссертации**

Диссертационная работа представлена на 187 страницах и разбита на 4 главы, 1 приложение и список цитируемой литературы из 266 наименований. Она содержит 73 рисунка и 5 таблиц. Автореферат, объемом 39 страниц, достаточно полно отражает содержание работы.

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, определены основные цели и задачи исследования. Обсуждаются общие характеристические особенности КР спектров низкоразмерных систем, включающие уширение и асимметричность спектральных линий; наложенный люминесцентный фон (для нанокремниевых материалов); информация, которую несет форма линии о размере системы (степень локальной упорядоченности).

В первой главе дан краткий обзор литературы по теме диссертации, проводится детальный анализ существующих подходов к интерпретации спектров наноразмерных объектов. Для двух «асимптотических» ситуаций: периодического кристалла и молекулярных систем определен диапазон применимости современных моделей интерпретации КР спектров. Основным предметом обсуждения является поиск подходов к анализу КР спектров наносистем. Наиболее универсальной и физически согласованной считается модель локализованных фононов (МЛК). Показана возможность расширения пределов применения МЛФ при анализе асимптотического поведения. При этом появляется возможность рассчитать КР-спектр для наночастицы заданного размера и формы, исходя из правил отбора и фононной дисперсии соответствующего кристалла.

Автором дан анализ существующим современным подходам и новым алгоритмам, позволяющим количественно улучшить поиск базовой линии. Это позволило сформулировать задачу по определению количественных критериев оценки результативности алгоритмов.

Исследуются асимметричные линии в наноразмерных материалах. Задача, решаемая в диссертационной работе, направлена на поиск аналитической подгоночной функции, позволяющей эффективно описывать форму линии независимо от происхождения асимметричного уширения.

Во второй главе представлены методики построения трёхмерной МЛФ, квантово-химический подход к описанию дисперсии фононов. Приведены расчётные и экспериментальные методики исследования, связанные с квантово-химическими расчётами и спектральными измерениями. Охарактеризованы полярные кристаллы и локализованные акустические фононы. Приводится обоснование выбора объектов тестирования МЛФ.

Во-первых, это наночастицы алмаза. Они характеризуются минимальным числом фононных мод, применение к ним МЛФ известно из литературы. В работе Корепанова В.И. впервые поставлена задача проверки на наноалмазах различных подходов и приближений. Кроме этого, проведено сравнение одномерной и трёхмерной моделей локализованных фононов.

Во-вторых, тестируется сложная система с полярными фононами и несколькими модами, в том числе низкочастотными (наночастицы ZnO). Проведена проверка МЛФ на локализованных акустических фононах. Этот объект позволяет сравнить описание спектров при помощи МЛФ и эласто-динамической модели (ЭДТ).

В-третьих, это непрерывные среды с локальными структурами сетки ковалентных связей на примере аморфного кремнезема и сетками водородных связей на примере воды.

Одна из задач диссертационной работы заключалась в интерпретации экспериментальных КР спектров кварцевого стекла в терминах локализованных фононов и оценке характерного размера таких колебаний, а также характерного размера локализованных колебаний упорядоченной структуры при применении МЛФ к жидкой фазе.

**В третьей главе** представлены результаты анализа и обработки экспериментальных данных КР спектров низкоразмерных систем в рамках МЛФ.

Применение МЛФ к анализу КР-спектров нанодiamondов насчитывает большое количество работ. Для тестирования использовалась одна и та же масштабированная квантово-химическая дисперсия. Проведено сравнение нескольких функций локализации, показавших хорошее согласие с экспериментальными данными. Экспериментальный КР-спектр нанодiamondов с характерным размером 2.9 нм сравнили с расчётными спектрами с различными вариантами локализирующей функции: ступенчатой, ступенчатой с интегрированием в пределах первой зоны Бриллюэна, функциями Гауссова типа. Сделан вывод, что ступенчатая функция даёт наилучшее соответствие экспериментальным данным.

Применение МЛФ к сложной системе с несколькими модами, полярным фононам и локализованным акустическим фононам проведено на примере ZnO. Дисперсия полярных фононов имеет точку разрыва вблизи центра зоны Бриллюэна. Построение МЛФ для полярных кристаллов затруднено из-за разрыва дисперсии и анизотропии сечения рассеяния. Было показано, что квантово-химический расчёт при помощи теории функционала плотности даёт хорошее соответствие с экспериментальными данными по дисперсии фононов.

Применение моделей МЛФ и ЭДТ к наночастицам ZnO в сравнении с экспериментальными данными показало, что ЭДТ описывает только положения линии акустических фононов, в то время как МЛФ позволяет рассчитать весь спектр, включая относительные интенсивности и формы линий.

Применение МЛФ позволяет рассчитать, какой спектр имели бы фононы с различной длиной локализации в таких системах как SiO<sub>2</sub> (плавленый кварц) и вода.

Сопоставление расчётов и экспериментального спектра показывает, что наблюдаемый спектр соответствует размеру меньше 2 нм, когда разрешёнными оказываются фононы из всей зоны Бриллюэна. При рассмотрении отдельно акустических фононов расчётный максимум сильно зависит от размера на масштабе нескольких нм.

**В четвертой главе** рассматриваются примеры практического применения КР спектроскопии для количественного анализа низкоразмерных материалов.

Следует отметить важный результат применения МЛФ для характеристики углеродных фаз. Такой анализ позволил определить влияние на структуру нанодiamondов различных физико-химических обработок, таких как: де-агрегация перемалыванием, высокотемпературное окисление поверхности и облучение ионами.

Определены классы объектов, для которых МЛФ не применима. К их числу относятся сильно легированные материалы, образцы с сильным напряжением решётки и другие объекты, для которых формы спектральных линий изменены факторами, не связанными с локализацией. К материалам, не описываемым в рамках МЛФ, относятся двумерные сопряжённые  $\pi$ -электронные структуры, такие как  $sp^2$  углерод и полимерные фталоцианины. Электронная структура, а, следовательно, и сечение рассеяния в таких материалах зависит от размера сопряжённого фрагмента. Тем не менее, размерная зависимость КР спектров в таких материалах достаточно выражена. Она обусловлена размером электронного сопряжения.

В сложных наноразмерных системах некоторые компоненты в структуре не могут быть описаны в терминах МЛФ. К ним относятся структуры на поверхности нанодiamondа, графеноподобный углерод, дающий моду около  $1600\text{ см}^{-1}$ ; разупорядоченная форма воды, а также дефектные моды в структуре  $\text{SiO}_2$ .

#### **Практическая значимость работы**

Разработанные алгоритмы и численные подходы к обработке КР спектров будут востребованы, поскольку имеют важное значение для прикладной и фундаментальной науки о материалах и способах анализа низкоразмерных структур.

Асимметричная подгоночная функция может использоваться для количественного анализа КР спектров для автоматической обработки больших массивов экспериментальных данных, в частности, для картирования.

#### **По существу диссертации можно высказать следующие вопросы и замечания:**

1. Помимо литературного обзора главы 1, во всех остальных главах также продолжается активное обращение к литературным данным. Такая форма представления материалов вызывает сложность в восприятии результатов, полученных самим автором и полученным из литературных данных. Этому могло бы поспособствовать наличие конкретных выводов по окончании глав, но таковые не приводятся.
2. Названия разделов должны отражать их содержание. Следующие названия требуется расшифровать: 1.4.1 «Прочие» методологические аспекты МЛФ; 4.4. Интерпретация колебательных спектров и «отнесение» структуры... Не понятен

термин «отнесение» структуры ...

3. Использование сленга и не вполне понятных выражений: Стр. 57 Форма полос в МЛФ «происходит» из наложения; Стр. 77 «пенализации» точек; Стр.102 механический «импакт».

4. Отмечается методическая сложность получения КР спектров наноалмазов (стр. 48). Предложено перевести наноалмазы в водную дисперсию. Насколько важна устойчивость наночастиц при съемке? Как сохраняется устойчивость наночастиц в воде для образцов НРНТ ND, полученных при высоких температурах?

5. Вызывает вопрос интерпретация спектров частиц наноалмаза в воде? Корректно ли сравнение их со спектрами исходных наночастиц, синтезированными лазерным излучением LND и полученными при высоких температурах НРНТ ND?

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не затрагивают защищаемых положений и сформулированных окончательных выводов диссертации, т.е. не снижают научную и практическую ценность полученных результатов.

Переходя к общей оценке работы, считаю, что диссертация Корепанова Виталия Игоревича на тему «Размерные эффекты и количественный анализ спектров комбинационного рассеяния наночастиц и сред с локальным порядком» соответствует п.9 Положения ВАК РФ «О присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением правительства РФ от 24.09.2013. №842 (ред. от 01.10.2018)), ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 05.27.01 – «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах».

Официальный оппонент

Доктор химических наук, старший научный сотрудник,  
заведующий лабораторией  
физико-химических исследований наноматериалов  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института геологии Карельского научного центра  
Российской академии наук,

Рожкова Наталья Николаевна

185910 г. Петрозаводск,  
ИГ КарНЦ РАН, ул. Пушкинская, 11.  
Тел.: 8142 780189,  
Факс: 8142 780602,  
E-mail: [rozhkova@krc.karelia.ru](mailto:rozhkova@krc.karelia.ru)

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮЩЕГО  
ВЕДУЩИЙ ДОКУМЕНТОВЕД  
Л. В. ТИТОВА  
«23» марта 2021 г.

