

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

**Корепанова Виталия Игоревича**

«Размерные эффекты и количественный анализ

спектров комбинационного рассеяния наночастиц и сред с локальным порядком»

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

по специальности 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты,

микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

**Актуальность темы выполненной работы.** Диссертации В.И. Корепанова, посвящена разработке нового трёхмерного метода математического моделирования локализованных фононов (МЛФ), необходимого для корректного решения важной для практики связанной задачи о количественном анализе экспериментальных спектров комбинационного рассеяния наноструктурированных материалов и сред с локальным порядком с проявлением квантовых размерных эффектов. Сложность решения рассмотренной задачи обусловлена, прежде всего, с комплексностью процессов, сопровождающих и определяющих комбинационно рассеяние света, (развитие трещины) может быть дано только с учетом процессов, приводящих к изменению спектральных параметров, когда для многих рассматриваемых наноматериалов, и в частности, для углерод-содержащих, появляется сильный фон, связанный с люминесценцией. Такая ситуация накладывает дополнительные непростые требования к аргументированному разделению колебательной (КР) и электронной (люминесценция) составляющих спектров вторичного излучения с анализом формы линий отражающих, как показано в работе, физически значимую информацию о характерном размере системы, являющуюся по сути мерой степени локальной упорядоченности. Причем, такие процессы должны быть рассмотрены взаимосвязано, в рамках единой математической модели, а существующие

в настоящее время методы решения сформулированной задачи не дают возможности полноценного практического решения проблемы, а между тем **актуальность** тематики имеет важное теоретическое и прикладное значение.

**Научная новизна** диссертационной работы В.И. Корепанова определяется как удачным выбором объектов исследования, так и достигнутыми научными результатами. Диссертация охватывает большой круг обобщенных вопросов в развитии подходов, связанных как с разработкой математической модели самого процесса КР-спектроскопии и люминесценции низкоразмерных систем, так и комплекса вычислительных алгоритмов для ее решения и их программной реализацией с построением физически обоснованных моделей таких процессов.

Диссертация работа прошла всестороннюю **апробацию** и полученные В.И. Корепановым научные результаты были широко представлены на всероссийских и международных конференциях. Работа состоящая из полновесных частей: введения, 4-х глав, заключения, списка сокращений, 76 рисунков, 6 таблиц и одного приложения с листингом программного кода и изложенная на 187 страницах, со списком цитированной литературы, включающей 266 наименований, хорошо написана и удачно проиллюстрирована. **Основные результаты работы** по теме диссертации изложены в 26 печатных статьях в рецензируемых международных и отечественных изданиях. Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации В.И. Корепанова.

В работе В.И. Корепанова подробно рассматривается современная проблематика количественного анализа спектров КР низкоразмерных материалов, а также алгоритмы работы с экспериментальными спектральными данными. Показано, что ключевая особенность КР-спектров низкоразмерных материалов состоит в существенной размерной зависимости, что и определяет высокую чувствительность к степени локального порядка.

Сформулирована одна из важных современных задач КР-спектроскопии низкоразмерных материалов заключающаяся в физически согласованном количественном анализе экспериментальных данных в терминах «спектрального размера», или, другими словами, размера когерентно рассеивающего домена. Показано, что основная сложность интерпретация колебательных спектров для «промежуточного» случая материалов с локальным порядком состоит в том, что колебания не могут быть строго интерпретированы ни как молекулярные нормальные моды, ни как фононы в кристаллах. Делается также существенный обоснованный вывод, что модель локализованных фононов (МЛФ) является на данный момент наиболее универсальным и физически согласованным из всех рассмотренных методов. При этом для случая сферической частицы наноалмаза автором предложен более согласованный подход к локализации, с использованием ступенчатой локализующей функции равной 1 внутри нано-объекта и 0 снаружи, когда коэффициенты Фурье принимают аналитическую форму подобную функции Бесселя первого рода. Приводятся интересные результаты для решётки алмаза, в которой наблюдается атипичная дисперсия продольной фононной ветви дисперсии даже вблизи центра зоны Бриллюэна (ЗБ), когда две из оптических ветвей имеют отрицательную дисперсию, третья – положительную, и очевидно, что одномерная изотропная функция не может адекватно описывать дисперсию в таких материалах. Влияние локализации на правила отбора проиллюстрировано следующим образом: чем меньше размер кристаллита  $L$ , тем больше разрешённые фононы «размазаны» по зоне Бриллюэна. Это убедительно продемонстрировано для трёх разных значений  $L$ : 32, 8 и 2 постоянных решётки (для алмаза это составляет 11, 2.9 и 0.7 нм соответственно). Для больших размеров разрешённые  $q$ -вектора локализованных фононов остаются ближе к центру ЗБ (пик остаётся вблизи  $1333\text{ см}^{-1}$ , в то время как для размера 0.7 нм локализация размывает разрешённую область практически по всей ЗБ, что приближает ситуацию к

разупорядоченной системе, в которой форма линии близка к фоновой плотности состояний.

В работе подробно анализируются привлекательные подходы к численной и алгоритмической обработке экспериментальных спектральных данных для наноматериалов, когда выделение линий люминесценции от колебательных линий является не простой задачей. Отмечается, что практически все известные алгоритмы дают близкие результаты в случае относительно узких и хорошо разделённых пиков, но в ситуациях, когда наблюдается существенное уширение полос, а также их наложение, как это часто наблюдается в спектрах наноматериалов, результаты описанных выше подходов оказываются существенно различными, что является прямым результатом не решённой в настоящее время проблемы обоснованного разделения особенностей (изгибов) базовой линии и наблюдаемых уширенных спектральных полос. Важной целью диссертационной работы было также тестирование существующих современных подходов, убедительно показавшее их несостоятельность, на примере спектра высокоориентированного пиролитического графита, когда положение максимума результирующей аппроксимирующей псевдо-фогтовской функции как численный артефакт не совпадает с его ожидаемым положением. Важным этапом этой части работы также является поиск новых алгоритмов, дающих количественное улучшение качества поиска базовой линии. Для быстрой обработки больших наборов спектральных данных часто требуется автоматическое извлечение ряда спектральных параметров, таких как положение линий, их ширина и интегральная интенсивность. В частности, была поставлена довольно привлекательная в целом для спектроскопии задача формулировки количественных критериев оценки результативности алгоритмов. Эта задача, сформулированная в диссертационной работе, состояла в успешном поиске аналитической функции, позволяющей эффективно описывать форму линии независимо от происхождения асимметричного уширения.

Автором демонстрируется методика построения трёхмерной МЛФ, включая квантовохимический подход к описанию дисперсии фононов. Удачно рассматриваются вопросы описания полярных кристаллов и локализованных акустических фононов, ряд технических аспектов модели, а также обоснование выбора объектов тестирования МЛФ являющихся системным базисом изучения применимости МЛФ к наноразмерным материалам. Показано, что они охватывают все предложенные изменения модели и ключевые принципиально различные классы материалов, на примере наноалмаза, наночастиц ZnO, аморфного SiO<sub>2</sub> и воды – как примера непрерывной среды с локальной структурой сетки водородных связей. Такой удачный выбор исследуемых материалов вызван тем, что для них существуют надёжные установленные литературные данные, полученные различными экспериментальными методами, что позволило автору оценить и продемонстрировать универсальность подхода. Поскольку в полярных материалах со структурой вюртцита (типа) ZnO смещения ионов при их колебании создают дополнительное макроскопическое электрическое поле, энергия продольного оптического фонона становится больше, чем для поперечного оптического фонона, а в фононной дисперсии вблизи центра ЗБ образуется разрыв дисперсии и появляется анизотропия сечения рассеяния, примененные автором квантово-химические расчёты позволило успешно решить обе эти проблемы и получить выражение для интенсивности путем численного интегрирования в полярных координатах по различным направлениям рассеяния для каждой фононной моды отдельно. Особый интерес представляет рассмотрение локализованных акустических фононов, поскольку их чувствительность к размеру значительно выше, чем для оптических фононов, но при этом сечение рассеяния не может быть получено из тензора рассеяния. Эта проблема успешно преодолена автором, предложившим использовать асимптотическое приближение в формулировке Шукера-Гаммона, когда средний коэффициент взаимодействия света и вещества  $C(\omega)$  линейно зависит от волнового числа используются вместо дифференциального сечения

рассеяния. Важно отметить, что для компьютерных расчётов фононной дисперсии и сечений рассеяния для всех объектов исследования достигнут существенный прогресс в использовании эффективного метода теории функционала плотности, когда квантово-химические расчёты проводились современными программными пакетами (предоставленными известными зарубежными научными центрами) с открытым кодом Quantum Espresso и др., скомпилированной для параллельных вычислений в многоядерной рабочей станции в системе Linux (Ubuntu). Экспериментальные спектральные исследования спектров КР, ИК выполнены также с использованием современного спектрального оборудования, часть из которых выполнены в известных мировых научных центрах. Многочисленные важные детали экспериментальных результатов для всех рассмотренных случаев показали, что получено хорошее согласие с развитой теорией МЛФ для решетки алмаза. В частности для случая ZnO показана, что появляется хорошая возможность сравнить как два подхода МЛФ и эластодинамическая теория согласуются с экспериментальными данными. При этом важно отметить, что продемонстрировано, как эластодинамическая теория описывает только положения линии акустических фононов, в то время как МЛФ рассчитывает весь спектр, включая относительные интенсивности и формы линий. В случае воды задачами диссертационной работы было показать, что МЛФ успешно применима и к жидкой фазе, а также к кварцевому стеклу, для трёхмерной ковалентной сетки которого характерна локальная структура, и колебания этой структуры могут быть интерпретированы как локализованные фононы кристаллического материала. Получен также важный результат, указывающий, что наблюдаемый в низкочастотной области спектра КР бозонный пик обусловлен локализованными акустическими фононами.

Также интересным результатом, полученным автором является предложенная аналитическая функция, позволяющая описывать асимметричные формы линий, часто наблюдающиеся в спектрах КР света низкоразмерных систем. При этом сформулированы

критерии, которым должна отвечать сама функция для того, чтобы она была эффективна и универсальна, что было проверено на ряде экспериментальных спектров с различной природой асимметричного уширения наблюдаемых линий. Для разделения фона и колебательных пиков определенный интерес представляет предложенный автором алгоритм поиска базовой линии, основанный на асимметричном методе наименьших квадратов с экранированием по производным (ЭПП-АМНК). При этом для тестирования различных алгоритмов сформулирован количественный критерий (описание конкретным алгоритмом набора случайно сгенерированных базовых линий) и проведено сравнение предложенного алгоритма ЭПП-АМНК с передовыми современными подходами, и показано, что ЭПП-АМНК количественно более эффективен.

Важно, что предложенные оригинальные подходы МЛФ опробованы в применении к исследованию и характеристике ряда конкретных объектов. Для наночастиц алмаза различного размера, показано что из экспериментальных данных можно извлекать информацию о «спектральном размере», который, в случае наноалмазов, как правило совпадает с размером кристаллитов. Такая информация представляет большой интерес для оценки влияния различных методов физико-химической модификации образцов, а также для сравнения материалов полученных разными методами. Другие интересные примеры включают применение алгоритмов обработки спектральных данных для анализа структуры  $sp^2$  углерода, определение степени взаимной ориентации кристаллитов в плёнках нитрида алюминия и комплексное исследование колебательных спектров и электронной структуры полимерных фталоцианинов.

**Замечания по работе.** К содержанию работы могут быть сделаны следующие замечания:

1. При возбуждении спектров КР низкоразмерных систем сильно сфокусированным излучением лазеров в исследуемых образцах, таких как наночастицы алмаза диаметром 0.7–23 нм и ZnO диаметром 4.6-12 нм, особенно при их малых

размерах, могут возникать локальный нагрев, кроме того могут также создаваться локальные напряжения, которые могут находить свое отражении в изменении регистрируемых спектральных параметров локализованных фононов, однако, к сожалению в работе отсутствуют подробные данные по их рассмотрению и учету.

2. Несмотря на использование современного спектрального оборудования для регистрации спектров КР при сравнении измеренных частот фононных линий было бы желательно рассмотреть величины погрешностей их измерения.

Высказанные замечания не снижают общего очень хорошего впечатления о проведенных автором интересных исследованиях и не влияют на достоверность и обоснованность сделанных выводов и на общую положительную оценку диссертационного исследования.

В целом развитые В.И. Корепановым новые важные подходы и полученные важные результаты **теоретических исследований и численных расчетов и их значимость** обусловлена тем, что существенно расширены фундаментальные представления о принципах управления кантово-размерными структурами и нашли экспериментальное подтверждение, что свидетельствует об их несомненной **практической значимости**, а также об адекватности построенных автором теоретических моделей и использованных в работе компьютерных подходов.

**Достоверность** полученных результатов подтверждается также использованием современного научного оборудования и применением широкого спектра современных экспериментальных методов исследования наноструктур.

По актуальности, новизне и практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г. (ред. От 01.10. 2018 с изм. от 26.05.2020), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор –



Корепанов Виталий Игоревич – заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах.

Официальный оппонент

Доктор физ.-мат. наук

(научная специальность 01.04.07 –

физика конденсированного состояния)

профессор, главный научный сотрудник

лаборатории оптики полупроводников

Отделения физики твердого тела ФГБУН

Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН



Б.Х. Байрамов

23 марта 2021 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая ул., 26

Контактный тел. +7(906) 257 3395

Электронная почта: bairamov@mail.ioffe.ru

Подпись Байрамова Б. Х. заверяю:

Ученый секретарь ФТИ им А. Ф. Иоффе РАН

Кандидат физ. – мат. наук



23.03.2021

