

## ОТЗЫВ

### ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Сиклицкой Александры Вадимовны

" Особенности трансформации наноалмазов при отжиге",  
представленную на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук по специальности 01.04.10 –  
физика полупроводников.

Диссертация посвящена фундаментальному разделу структурных превращений нанокластеров полупроводников, на примере алмаза. В ней рассмотрен ряд вопросов, относящихся к физической природе структурных превращений наноразмерных кластеров алмаза и ее проявлениям. Среди этих проявлений наиболее информативными являются те, которые обнаруживаются методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской дифракции. Ранее считалось, практически очевидным, что термическое воздействие на нанокристалл алмаза приводит к его трансформации в слоистую сфероидную частицу. Однако, Александре Вадимовне удалось показать, что в ряде случаев трансформация сопровождается совершенно необычными, и неожиданными, на первый взгляд, структурными изменениями. Именно этим весьма актуальным вопросам выяснения природы таких изменений, а также развития экспериментальных и теоретических методов и подходов исследования межатомной динамики посвящено данное диссертационное исследование. Актуальность также определяется и тем, что алмаз является важным стратегическим полупроводниковым материалом, а трансформация нанокластеров алмаза при отжиге является процессом обратным его зарождению и поэтому является источником полезной информации для дальнейшего развития технологии его синтеза при низких температурах. Весьма перспективными могут также оказаться приложения, связанные с избирательным транспортом лекарственных средств внедренных в специально приготовленный нанокластер. В этом же состоит и практическая значимость диссертационной работы.



Степень обоснованности и новизны результатов целесообразно рассмотреть по главам. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, и списка литературы.

Во *введении* и части *первой главы*, имеющей характер литературного обзора, обоснованы **актуальность и научная новизна** работы, сформулированы ее цели. Показана **практическая значимость** полученных результатов и представлены выносимые на защиту основные результаты и положения. В конце *первой главы* кратко описаны **методы** молекулярной динамики, основанные как на классическом подходе с использованием модельных потенциалов, так и учитывающие квантовый характер внутренних степеней свободы. Имеется в виду вариант динамики, предложенный итальянскими исследователями Кар и Парринелло. За счет использования формализма теории функционала плотности, даже для нанобъектов, состоящих из сотен частиц, удается получить приемлемую скорость расчетов при точности результатов численного эксперимента, приближающей к точности расчетов, исходящих из первых принципов (*ab initio*). Предложены способы расширения методов для математического моделирования отжига наноразмерных кристаллов алмаза.

Во *второй главе* определяются параметры, необходимые для моделирования, такие как минимальный размер наночастицы алмаза, кристаллографическая огранка, диапазон температур, до которых может разогреться частица, время радиационного охлаждения частицы, время колебательной релаксации. **Новизна** этой главы состоит в том, что **впервые** из анализа спектров комбинационного рассеяния углеродного "досолнечного" метеорита выполнена оценка размера нанокристаллов алмаза, присутствующих в веществе метеорита, которая использовалась для задания размера нанокластера алмаза при моделировании. Этот размер находится в хорошем согласии с данными электронной просвечивающей микроскопии, известными из литературы.

В *третьей главе* показано как **новые**, применительно к решению поставленной задачи, **методы** классической (потенциалы Терсоффа и Бреннера) и квантовой (Кар-Парринелло) молекулярной динамики позволили наблюдать при температуре отжига, превышающей 1135 К, трансформацию наноалмаза в спирально-закрученные слоистые кластеры с частично замкнутой внешней оболочкой. Автор



диссертации использовал достаточно емкое название – “спироиды”. Изменения происходили в процессе колебательной релаксации разогретых атомов углерода в наноразмерном кристалле (размер 1.3 нм). Показано, что термический отжиг является причиной такой трансформации. **Надежность** полученных результатов подтверждается большим количеством выполненных численных экспериментов. Комплекс численных экспериментов, выполненных как в рамках статического подхода с использованием функционалов плотности, так и квантовой молекулярной динамики Кар-Парринелло уверенно подтвердили устойчивость полученной спирально-закрученной слоистой наночастицы. Этим самым Сиклицкая Александра Вадимовна доказала первое и второе положения, выносимые на защиту. **Новизна** полученных в данной главе результатов заключается в том, что **впервые** путем моделирования процессов отжига наноалмазов размером 1.3 нм в диапазоне температур от 2.7 К до 2000 К с помощью метода классической молекулярной динамики показано, что при отжиге происходит трансформация наноалмазов в углеродные «спироиды». Кроме того, **впервые** исследована устойчивость «спироидов» с помощью метода функционала плотности.

*В четвертой главе* проведено сравнение результатов оригинального численного и известного из литературы лабораторного экспериментов. С этой целью, из экспериментальных данных по расположению атомов внутри слоистой закрученной наночастицы – “спироида”, образовавшейся в процессе численного моделирования, рассчитана зависимость межвиткового расстояния от радиуса витка. Показано, что межслоевые расстояния зависят от радиуса витка спирали, а сама зависимость представляет собой неубывающую функцию радиуса витка. Выполнено сравнение этой зависимости с известными из лабораторного эксперимента функциями межслоевых расстояний от радиуса слоя, измеренной методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Показано, что после нормировки зависимостей, экспериментальные и расчетные кривые практически совпадают. В этой же главе проведен анализ наиболее интенсивной линии рентгеновской дифракции и, с его помощью рассчитана зависимость межслоевых расстояний от радиуса слоя, для наноалмазов, подвергнутых термическому отжигу. Показано, что во всех исследованных



случаях, наблюдается один тип зависимости. Этим самым Сиклицкая Александра Вадимовна. доказала третье и четвертое положения, выносимые на защиту. **Новизна** этой главы состоит в том, что **впервые** проведено количественное сравнение сфероидов, а на самом деле «спироидов» синтезированных в лаборатории и «спироидов», полученных в условиях численного эксперимента.

**Научная новизна** результатов не вызывает сомнений.

В заключении сформулированы выводы ко всей работе. **Научную и практическую значимость** данного диссертационного исследования определяют, как получение принципиально новых результатов по трансформации нанокластеров алмаза в спирально закрученные оболочечные углеродные кластеры, так и их надежная интерпретация. Показана перспективность методов молекулярной динамики (классической и Кар-Парринелло) для исследования динамики процессов, а также поиска перспективных для приложений наноструктур, особенно в тех случаях, когда лабораторный эксперимент затруднен, Это, в частности, можно отнести к структуре наноалмаза, помещенного в вакуум (например, в межзвездную среду).

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается применением современных методов исследования, сравнительным анализом результатов автора с результатами работ других авторов, многочисленными соотнесениями полученных теоретических результатов и опытных данных, полученных отечественными и зарубежными группами исследователей.

В целом диссертационное исследование оставляет весьма благоприятное впечатление. Оно написано увлеченным своим делом человеком с использованием живого языка, которому свойственно применение жаргонизмов, ну и не лишеного ряда опечаток. Это касается и автореферата. Некоторые из них вызывают улыбку. Например по ходу изложения можно встретить:

«вычислительный» эксперимент; энергия «проглатывается» кластером; температуру можно «заработать»; и т.д.

Может быть, следовало подробнее описать методики расчетов, в частности в разделе, посвященном молекулярной динамике Кара и Парринелло, привести начальные условия и основные параметры.



Численные эксперименты проведены с нанокластерами одного, впрочем, как следует из изложения оптимального размера. Можно высказать предположение, что такой подход определялся ограниченностью компьютерных ресурсов.

Объем данных лабораторного эксперимента невелик, и он в основном извлечен из литературных источников. Основной причиной здесь следует признать высокую трудоемкость метода просвечивающей электронной микроскопии. Однако как видно из изложенного материала это не повлияло на успешность поведения диссертационного исследования.

Быть может, следовало бы привести условия получения спектра комбинационного рассеяния, который с успехом применен для оценки размеров нанокластера.

В работе вводятся новые слова-термины, которые некоторыми могут восприниматься как жаргонизмы, например, «спироид». А с другой стороны диссертант использует не совсем понятный термин «заклучение» фонона, вместо уже прижившегося «англицизма», «конфайнментное» состояние фонона. В работе встречается ряд сокращений, часть из которых не является общепринятой.

Впрочем, все это не является серьезными недостатками и сделанные замечания **не влияют** на общее положительное впечатление от диссертационной работы.

В целом диссертант выполнила глубокое физическое исследование по актуальной тематике. В работе удачно сочетаются экспериментальные и теоретические подходы для обнаружения и объяснения множества эффектов при термическом воздействии на наноалмазы. Особо хочется отметить высокий теоретический уровень данного диссертационного исследования. Результаты достаточно полно опубликованы в ведущих научных отечественных и зарубежных журналах, включенных в перечень ВАК. Они докладывались на представительных научных конференциях, как отечественных, так и международных. Положения и выводы диссертации являются новыми, достоверными и хорошо обоснованными. Автореферат достаточно детален и дает правильное представление о содержании работы.

Диссертация А.В. Сиклицкой выполнена в полном соответствии с требованиями ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор – Сиклицкая

Александра Вадимовна, заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников.

Официальный оппонент

Рутковский Константин Станиславович

Доктор физ.-мат. наук, доцент;

Доцент кафедры молекулярной спектроскопии,

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения

высшего профессионального образования “Санкт-Петербургский государственный университет”;

Петергоф, ул. Ульяновская, 1, Санкт-Петербургский Университет, физический факультет, кафедра молекулярной спектроскопии.

электронная почта: [rutkowski@molsp.phys.spbu.ru](mailto:rutkowski@molsp.phys.spbu.ru)

телефон: 8(812) 428 44 63