

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Ивановой Татьяны Алексеевны "Исследование структурных, механических и колебательных свойств гексагональных модификаций алмаза и алмаза с примесями методом функционала плотности", представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

Диссертация Ивановой Т.А. посвящена детальному изучению с помощью квантовых расчетов свойств гексагональных модификаций алмаза, а также свойств алмаза с примесями. В работе исследованы структурные, механические и колебательные свойства политипов алмаза 2Н, 4Н, 6Н и 8Н. Указанные политипы являются одними из основных дефектов структуры алмаза, которые, наряду с примесями, могут существенно изменить механические свойства вещества. Информация о таких изменениях является важным знанием в инженерных приложениях и материаловедческих задачах. Присутствие примесей и дефектов структуры могут быть определены с помощью спектров комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасного (ИК) поглощения, если будут известны спектроскопические особенности проявления тех или иных примесей и дефектов. Диссертантом **впервые** были проведены расчеты дисперсии фононов для гексагональной модификации алмаза в зоне Бриллюэна, а также вычислены плотности фононных состояний (ПФС), которые необходимы для идентификации спектров КРС и ИК поглощения. **Актуальность** исследований диссертанта в данном направлении определяется важностью фундаментальных проблем, связанных с описанием механических свойств природных или синтезированных алмазов, содержащих дефекты в виде политипов или примесей. **Тема** диссертационной работы соответствует основным направлениям фундаментальных исследований по приоритетным направлениям науки, технологий и техники.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, содержащего 129 источников. Объем диссертации составляет 117 страниц, содержащих 10 таблиц и 34 рисунка.

**Во введении** сформулированы задачи диссертационной работы, показана актуальность и научная новизна проведенных исследований, приведены положения выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен литературный обзор квантовых методов на основе функционала электронной плотности. Приведено сравнение различных приближений, обсуждаются их плюсы и минусы. Дан обзор предыдущих исследований алмаза с примесями и дефектами, а также сформулирована постановка задачи исследований

**Во второй главе** исследуются структурные, упругие и колебательные свойства гексагональных политипов алмаза 2Н, 4Н, 6Н и 8Н. Глава содержит детали и результаты квантовых расчетов свойств указанных модификаций. Дана классификация колебаний в центре зоны Бриллюэна, а также вычислена дисперсия колебаний вдоль симметричных направлений в зоне Бриллюэна. Обнаружена несоразмерность структур гексагональных политипов и вычислены параметры несоразмерности. Обсуждается возможность описания несоразмерности за счет конкурирующих взаимодействий между бислоями с привлечением модели Изинга.

**В третьей главе** исследовано влияние примеси азота и димеров бора на структурные, механические и фононные свойства алмаза. Впервые вычислена степень упругой анизотропии для азотсодержащего алмаза в зависимости от направления и сделано сравнение с экспериментальными данными. Важно отметить, что диссертантом теоретически подтверждено экспериментальное наблюдение заметного превышения твердости грани (111) по сравнению с гранью (100). По спектрам плотности фононных состояний выявлено, что при замещении атома углерода атомом азота образуются только резонансные моды примеси в фононной структуре алмаза. Вычислен вклад азота в интенсивность полос КРС и ИК спектров. Рассчитана структура алмаза с внедренным димером атомов бора и вычислено отнесение полос в спектрах плотности фононных состояний с доминирующим вкладом димеров атомов бора.

**В четвертой главе** дано описание деталей и результатов расчета температурной зависимости теплового расширения в квазигармоническом приближении. Построена температурная зависимости объема ячейки. Приведены результаты вычисления частотного сдвига трижды вырожденного оптического фонона в центре зоны Бриллюэна алмаза и сделано сравнение с экспериментальными данными. Получено, что величина сдвига частоты за счет теплового расширения сопоставима с вкладом за счет ангармонического взаимодействия фононов в алмазе.

**В целом** в диссертационной работе Т.А. Иванова выполнено детальное исследование структурных, механических и колебательных свойств гексагональных модификаций алмаза и алмаза с примесями. Основным методом исследования является квантовый расчет на основе метода функционала плотности. Диссертант впервые обнаружил появление несоразмерности в структуре гексагональных модификаций алмаза и были систематически исследованы их структурные и механические свойства. Для уточнения отнесения полос были вычислены спектры КРС и ИК поглощения алмаза с примесями атома азота в позиции замещения и димеров атомов бора. Была сделана интерпретация температурной зависимости

колебательных частот. **Достоверность** полученных результатов обеспечивается надежностью использованных методов расчета и сопоставлением с экспериментальными данными.

Следует также отметить некоторые замечания по тексту диссертации

1) В работе свойства чистого алмаза и его политипов исследовались с помощью расчетов в LDA приближении, тогда как свойства алмаза с примесями исследовались в GGA приближении. В диссертации не приводятся результаты тестов, которые объяснили бы такое различие в подходах к расчетам свойства алмаза.

2) В главе 2 обсуждается вероятность (энергетическая выгодность) образования различных политипов в алмазе. Оценка возможности образования той или другой гексагональной модификации делается на основе сравнения объемов на атом и когезионных энергий модификаций. Однако разница в энергиях составляет около 0.01 эВ, что не может быть серьезным критерием стабильности одной структуры относительно другой уже при комнатной температуре  $T = 300\text{K}$  (около 0.025 эВ в энергетических единицах).

3) В диссертации, в обзорной части третьей главы, только один раз упоминается зависимость результатов от размера системы в расчетах свойств алмаза с примесью. Все дальнейшие расчеты проводятся для системы с одним размером. Необходимая верификация полученных результатов путем варьирования размеров моделируемой системы в работе не описана.

4) Согласно рисунку 4.7 равновесный объем алмаза при  $T=0$ , составляет около 76.05 Бор<sup>3</sup>/ячейка. Тогда как на рисунке 4.3, соответствующему также  $T=0$ , этому объему соответствует давление  $P = - 5\text{ГПа}$ .

5) Имеется ряд помарок и опечаток в тексте.

Эти замечания не снижают высокой ценности диссертации и не затрагивают основных сделанных выводов. Материал диссертации достаточно хорошо изложен и наглядно проиллюстрирован, основное содержание выполненной работы правильно и полно отражено в опубликованных работах, из которых 8 статей опубликованы в рецензируемых журналы из списка ВАК.

Ознакомившись с работой, считаю, что представленная к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 (оптика) диссертация Ивановой Т.А. "Исследование структурных, механических и колебательных свойств гексагональных модификаций алмаза и алмаза с примесями методом функционала плотности" является завершенной научной квалификационной работой.

Автореферат полно и правильно отражает основные результаты и выводы работы и соответствует тексту диссертации. Содержание диссертации удовлетворяет требованиям Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а её автор, Иванова Татьяна Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

Официальный оппонент



Стариков Сергей Валерьевич

к.ф.-м.н., зав. лабораторией "Физики конденсированного состояния"

Объединенный институт высоких температур РАН,

тел. 89268950020

email: redshuhart@yandex.ru

адрес: Москва, 125412, Ижорская ул. 13, строение 2, ОИВТ РАН

Подпись Старикова С.В. заверяю

Ученый секретарь ОИВТ РАН, д.ф.-м.н.



Амиров Равиль Хабибулович