

«Утверждаю»
Директор ФГБУН Институт биохимической физики
Российской академии наук (ИБХФ РАН)

Профессор, д.б.н.

И.Н. Курочкин

«20» 09 2016 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Перминовой Марии Евгеньевны «Исследование физических свойств кубических полупроводников ZnX (X=S, Se, Te) методом функционала плотности», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика

Метод функционала плотности (DFT) широко используется для описания основного состояния и предсказания физических свойств материалов из первых принципов. Однако DFT имеет трудности расчетов систем с сильно коррелированными электронами из-за приближенного обменно-корреляционного XC-функционала (LDA или GGA) и самовзаимодействия электронов. Для учета сильной корреляции электронов широко применяется метод LDA+U, благодаря несложному учету кулоновских корреляций в приближении Хаббарда и, соответственно, небольшой нагрузке на компьютер.

Диссертационная работа М.Е. Перминовой посвящена детальному исследованию физических свойств полупроводников типа $A^{II}B^{VI}$ методом функционала плотности. **Целью** исследований было изучить влияние учета локального кулоновского взаимодействия U сильно коррелированных электронов, использование в псевдопотенциалах не только валентных, но и полуостовных электронов на фоннные и электронные свойства полупроводников ZnX (X=S, Se, Te), а также вычисление протяженности локализации электронов, эффективных зарядов атомов Борна и Сцигетти и гибридизации орбиталей. **Актуальность** исследований определяется, в первую очередь, широким применением исследуемых полупроводников в оптоэлектронике, а также надежностью метода функционала плотности. **Научная новизна** состоит в том, что автором впервые показано, что корректное описание фоннных и упругих свойств кристаллов ZnX возможно при учете валентных двух электронов $4s^2$ и полной электронной оболочки с $n = 3$ в псевдопотенциале атома цинка и локального кулоновского взаимодействия сильно коррелированных d -электронов, а размер локализации электронов тем больше, чем сильнее ковалентность связи. **Тема диссертации** соответствует

основным направлениям фундаментальных исследований по приоритетным направлениям науки, технологии и техники.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, приложения, заключения и списка литературы из 138 наименований. Диссертация содержит 143 страницы машинописного текста, 7 таблиц и 47 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 по теме исследования. Детально рассмотрены используемый в работе метод функционала плотности, псевдопотенциальное приближение, сохраняющие норму псевдопотенциалы, псевдопотенциалы в приближении проекционных присоединенных волн (PAW), метод DFT+U для сильно коррелированных электронов, динамика решетки из первых принципов. Выполнен критический анализ экспериментальных и теоретических работ по структурным, колебательным и упругим свойствам кристаллов ZnX (X = S, Se, Te) в литературе.

Во **второй** главе обсуждаются типы базисных функций, которые применяются для представления волновых функций при расчетах из первых принципов. Обсуждается структура и возможности применяемого диссертантом первопринципного пакета ABINIT, использующего метод функционала плотности в базисе плоских волн. Выполнена полная оптимизация всех параметров расчета, задаваемых пользователем для проведения вычислений: предельной кинетической энергии электронов, эффективной сетки волновых векторов в зоне Бриллюэна, максимально допустимых сил, действующих на атомы в ячейке, требования, накладываемые на остаточный потенциал в самосогласованном расчете. Обсуждается выбор псевдопотенциалов атомов.

Третья глава посвящена исследованию свойств кристаллов ZnX: найдены структурные параметры, вычислены упругие константы, модули упругости, вычислены дисперсионные кривые для фононов в различных направлениях зоны Бриллюэна и плотности фононных состояний. Проведены вычисления в приближениях локальной плотности (LDA) и метода проекционных присоединенных волн (PAW), с учетом кулоновского взаимодействия U, учитывающего многочастичные эффекты (PAW+U), а также с учетом различного числа электронов в псевдопотенциале атома цинка (электронные конфигурации $3d^{10}4s^2$ – 12 электронов и $3s^23p^63d^{10}4s^2$ – 20 электронов). Используя программу OPIUM, диссертант построил сохраняющий норму псевдопотенциал цинка LDA с 20 электронами. Сделан вывод, что применение

сохраняющего норму псевдопотенциала цинка с 20 электронами лучше описывает экспериментальную дисперсию фононов по сравнению с известным псевдопотенциалом LDA с 12 электронами. Обнаруженные особенности в дисперсии и плотности фононных состояний при учете параметра U объяснены изменениями объемного модуля B и модуля сдвига G . Анализируется выбор параметра кулоновского взаимодействия U по зависимости положения электронной плотности d -орбитали цинка в зависимости от величины U .

В четвертой главе приведены результаты исследования размера локализации электронов по орбиталям, эффективных зарядов атомов в кристаллах ZnX , проанализированы проектированные электронные плотности на орбиталях атомов, перенос заряда и зависимость ионности связи $Zn-X$ от типа халькогена, исследована роль полуостовных электронов, учитываемых в псевдопотенциале атома Zn .

Найдено, что протяженность глобальной локализации электронов с учетом всех занятых орбиталей растет в ряду $ZnS-ZnSe-ZnTe$ и коррелирует с уменьшением энергетической щели. Глобальный тензор локализации разложен по орбиталям атомов и результаты сопоставлены с локализацией в изолированных атомах. Если длина локализации на глубоких s -орбиталях халькогенов близка к значениям в изолированных атомах, то на p -орбиталях халькогенов, которые вблизи потолка валентной зоны, длины локализации в кристаллах превышают почти на два порядка. Этот результат согласуется с предположением о неучастии глубоких орбиталей в образовании межатомных связей.

Анализ проектированных электронных плотностей показал максимальное влияние гибридизации на образование ковалентных связей: $d-p$ гибридизации между $3d$ состоянием Zn и p состояниями халькогенов, $s-p$ гибридизации между $4s$ состоянием Zn и p состояниями халькогенов и $s-d$ гибридизации между $4s$ и $3d$ орбиталями Zn . Интенсивность гибридизации зависит от халькогена: $d-p$ и $s-d$ гибридизации уменьшаются в ряду $ZnS-ZnSe-ZnTe$, а гибридизация $s-p$ в ряду $ZnTe-ZnSe-ZnS$.

Результаты вычислений показали, что в отличие от эффективных зарядов Борна эффективные заряды Сцигетти заметно зависят от халькогена, свидетельствуя, что ионность связи $Zn-X$ уменьшается в ряду $ZnS-ZnSe-ZnTe$ и коррелирует с $s-d$ гибридизацией, а ковалентность связи с $s-p$ гибридизацией.

Следует отметить некоторые замечания по тексту диссертации:

С.10 «Проведено исследование дисперсий фононов ZnS с различными псевдопотенциалами, расчеты показали, что псевдопотенциал Zn с учетом двадцати

электронов в псевдопотенциале наиболее точно описывает дисперсию фононов» – желательно все же указать -с какой точностью.

С. 74. В параграфе 2.4 следовало бы привести таблицу использованных в вычислениях выбранных оптимальных параметров, которые «гарантирует хорошее согласие расчетных данных с экспериментальными значениями» и дать определение – что значит «хорошее совпадение с результатами эксперимента».

С. 86 Желательно в тексте привести пределы погрешности вычисленных и экспериментальных значений дисперсии фононов вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна (Рис.3.2) и парциальных плотностей фононных состояний (Рис.3.3) в кубическом кристалле ZnSe, а также в кристалле ZnS (С.99).

Также имеется ряд опечаток в тексте (напр. «электрон-электронные» на С.6, С.7 «теории_функционала» и С.11 «двадцати электроно»).

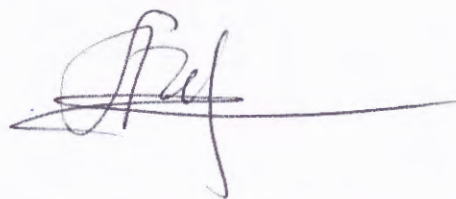
Данные замечания не умаляют общей положительной оценки диссертационной работы М.Е. Перминовой. Материалы диссертации представлялись в ряде докладов на российских конференциях, опубликованы в 3 статьях в ведущих российских журналах. Диссертация является завершенной научной квалификационной работой.

Автореферат полно и правильно отражает основные результаты и выводы работы и соответствует тексту диссертации.

Диссертационная работа М.Е. Перминовой удовлетворяет требованиям Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор, Перминова Мария Евгеньевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

20.09.2016

Главный научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт биохимической
физики им. Н.М. Эммануэля
Российской академии наук (ИБХФ РАН),
д.ф.-м.н., профессор



Чернозатонский Леонид Александрович

Адрес служебный: Москва г, ул.Косыгина, д.4, 119334, ИБХФ РАН

Тел.: 7-495-939 71 72

e-mail: chernozatonskiy@sky.chph.ras.ru