

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института спектроскопии Российской академии наук, д.ф.-м.н., профессор

Задков В.Н.

23 мая 2016 г.



**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института спектроскопии Российской академии наук (ИСАН)**

Диссертация Перминовой М.Е. «Исследование физических свойств кубических кристаллов ZnX (X = S, Se, Te) методом функционала плотности» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук выполнена в отделе спектроскопии твердого тела ИСАН.

В период подготовки диссертации с 2011 по 2014 г. соискатель Перминова Мария Евгеньевна обучалась в очной аспирантуре ИСАН по специальности 01.04.05 – оптика. С 2011 года по настоящее время работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте спектроскопии Российской академии наук, занимая должности инженера лаборатории спектроскопии конденсированных сред и инженера-исследователя лаборатории экспериментальных методов спектроскопии.

В 2011 году Перминова М.Е. в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» получила диплом специалиста прикладных математики и информатики по направлению «Прикладные математика и информатика».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институте спектроскопии Российской академии наук в 2014 году.

По итогам обсуждения диссертации на расширенном заседании научного семинара отдела спектроскопии твердого тела ИСАН 23 мая 2016 года принято следующее заключение:

## 1. Оценка выполненной соискателем работы

Диссертация Перминовой Марии Евгеньевны посвящена исследованию физических свойств кубических кристаллов  $ZnX$  ( $X = S, Se, Te$ ) методом функционала плотности.

Актуальность представленного исследования определяется расхождением опубликованных результатов расчетов по кристаллам халькогенидов цинка с экспериментом. Интерес к данным кристаллам также связан с тем, что атом цинка в данных кристаллах содержит сильно коррелированные электроны, а в ранее представленных работах не учитывались многочастичные эффекты, не исследовалась роль остовных электронов и гибридизация орбиталей цинка и халькогенов.

Цель диссертационной работы заключается в применении метода функционала плотности для исследования структурных, упругих, фононных и электронных свойств полупроводников  $ZnX$  ( $X = S, Se, Te$ ), исследование влияния сильно коррелированных электронов в атоме цинка на дисперсию фононов и плотность фононных состояний, а так же исследование эффективных зарядов атомов, размера локализации электронов и гибридизации орбиталей.

В процессе выполнения диссертационной работы были решены следующие задачи:

1. Проведено исследование по оптимизации параметров расчетов полупроводников  $ZnX$  ( $X = S, Se, Te$ ).
2. Вычислены структурные параметры, упругие константы, модули упругости, дисперсии фононов в симметричных направлениях зоны Бриллюэна и плотности фононных состояний со стандартными псевдопотенциалами NC, LDA, PAW и учете локального кулоновского взаимодействия  $U$ .
3. Исследовано влияние зависимости числа учитываемых электронов в псевдопотенциале на вычисленные свойства кристаллов  $ZnX$ .
4. Исследована локализация электронов и ее распределение по орбиталям, гибридизация орбиталей, эффективные заряды атомов в  $ZnX$ , проектированные электронные плотности.

## **2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации**

Все представленные в диссертации результаты были получены лично автором или в соавторстве с научным руководителем. Лично автором была выполнена основная часть численных расчетов, проведена обработка результатов и их анализ.

**Основные научные результаты** работы заключаются в следующем:

1. Установлено, что вычисленные структурные параметры кристаллов  $ZnX$  ( $X = S, Se, Te$ ) согласуются с экспериментальными данными. Однако, учет кулоновского параметра  $U$  наилучшим образом приближает расчеты к экспериментальным данным.
2. Вычислены дисперсии фононов и плотности фононных состояний вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна с различными псевдопотенциалами и с учетом кулоновских взаимодействий  $d$ -электронов цинка в кристаллах  $ZnX$  ( $X = S, Se, Te$ ).
3. Установлено, что дисперсия фононов зависит от числа учитываемых полуостовных электронов в оболочке атома цинка. Корректное описание дисперсии достигается при включении всех электронов с главным квантовым числом  $n = 3$  в атоме  $Zn$ : использование псевдопотенциала  $Zn^{20+}$  позволяет более точно описать дисперсию фононов, чем с  $Zn^{12+}$ .
4. Обнаружено, что учет локального кулоновского взаимодействия  $d$  – электронов цинка приводит к высокочастотному сдвигу максимума  $TA$  – фононов и к уменьшению частоты максимумов  $TO$  – и  $LO$  – фононов в плотности фононных состояний.
5. Показано, что степень гибридизации  $d$  – электронов цинка с  $p$  – электронами халькогенов наименьшая в случае использования псевдопотенциала  $Zn$  с двадцатью учитываемыми в псевдопотенциале электронами.
6. Найдено, что чем больше размер локализации электронов, тем сильнее ковалентная связь  $Zn-X$ . Размер локализации растет в ряду  $ZnS, ZnSe, ZnTe$ .

## **3. Степень достоверности результатов проведенных исследований**

Достоверность полученных теоретических результатов обеспечивается:

- применением широко используемых и апробированных методов функционала плотности для расчета свойств соединений с сильно коррелированными электронами,
- обоснованным выбором физических приближений,
- хорошей согласованностью с экспериментальными данными и результатами других авторов.

#### 4. Новизна и практическая значимость

Результаты, определяющие **научную новизну** работы:

1. Впервые показано, что дисперсия фононов кристаллах  $ZnX$  ( $X = S, Se, Te$ ) зависит от числа учитываемых электронов в псевдопотенциале атома цинка. Корректное описание дисперсии достигается при включении полной электронной оболочки с главным квантовым числом  $n = 3$  (20 электронов).
2. Впервые показано, что степень гибридизации d-электронов цинка с p-электронами халькогенов наименьшая в случае псевдопотенциала цинка с 20 электронами.
3. Впервые установлено, что учет локального кулоновского взаимодействия d-электронов Zn приводит к увеличению частоты максимума TA-фононов и к уменьшению частоты максимумов TO-, LO-фононов в плотности фононных состояний  $ZnX$ .
4. Впервые установлено, что чем больше размер локализации электронов  $ZnX$ , тем сильнее ковалентность связи Zn-X. Размер локализации электронов расчет в ряду  $ZnS, ZnSe, ZnTe$ .

Результаты, обуславливающие **практическую значимость** работы:

1. Вычислены дисперсии фононов и плотности фононных состояний в  $ZnX$  с различными псевдопотенциалами.
2. Построен норму сохраняющий псевдопотенциал атома цинка с 20 электронами (2 валентных и 18 остовных).
3. Вычислены локализации электронов, эффективные заряды и исследованы гибридизации d-орбиталей цинка с p-орбиталями халькогена.

Полученные результаты являются интерпретацией эксперимента и могут быть использованы для уточнения физических свойств исследуемых кристаллов.

#### 5. Ценность научных работ соискателя

Ценность научных работ соискателя заключается в следующем:

1. Полученные результаты расчетов дисперсии, плотности фононных состояний с различными псевдопотенциалами и с учетом кулоновского взаимодействия электронов цинка в кристаллах  $ZnX$  дополняют имеющиеся экспериментальные результаты.
2. Исследованы степени локализации электронов на орбиталях в кристаллах  $ZnX$ , отсутствующие в литературе.
3. Исследованы проектированные электронные плотности, эффективные заряды и степени гибридизации орбиталей в  $ZnX$ .

Полученные теоретические результаты расширяют существующие представления о свойствах исследуемых кристаллов, и находятся в соответствии с имеющимися экспериментальными данными.

## **6. Специальность, которой соответствует диссертация**

Содержание диссертации соответствует специальности 01.04.05 – оптика (физико-математические науки).

## **7. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем**

Основные результаты диссертации изложены в 6 публикациях из которых 3 статьи, опубликованные в журналах, входящих в перечень ВАК Министерства образования и науки РФ.

Основные статьи в журналах из перечня ВАК:

1. Маврин Б.Н., Перминова М.Е. Влияние локального кулоновского взаимодействия сильно коррелированных электронов на фононные, упругие и электронные свойства кристалла ZnSe // Физика твердого тела. – 2013. – Т.55, №12. – С. 2428-2431.
2. Маврин Б.Н., Перминова М.Е. Роль полуостовных электронов в динамике решетки кубического кристалла ZnS в приближении локальной плотности // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, № 7. – С. 1345-1348.
3. Маврин Б.Н., Перминова М.Е. Эффективные заряды атомов и гибридизация орбиталей в кристаллах ZnX (X = S, Se, Te) из первых принципов // Неорганические материалы. – 2015. –Т. 51, №. 7. – С. 13-17.

Вышеперечисленные опубликованные работы соответствуют теме диссертационной работы и полностью отражают её содержание.

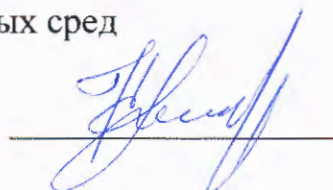
Диссертация Перминовой Марии Евгеньевны «Исследование физических свойств кубических кристаллов ZnX (X=S, Se, Te) методом функционала плотности» удовлетворяет критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 - оптика.

Заключение принято на расширенном заседании научного семинара отдела спектроскопии твердого тела Института спектроскопии РАН.

Присутствовало на заседании 9 человек, в том числе 4 доктора наук и 3 кандидата наук. Результаты голосования: «за» - 9 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел.

Протокол № 1 от 23 мая 2016 года.

Председатель семинара  
зав. лаб. спектроскопии конденсированных сред  
отдела спектроскопии твердого тела,  
кандидат физ.-мат. наук



С.А. Климин

Подпись к.ф.-м.н. С.А. Климина заверяю.

Ученый секретарь ИСАН  
кандидат физ.-мат. наук



Е.Б. Перминов