

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Сызганцевой Марии Алексеевны

на тему: «Влияние модификации электронной структуры

металл-органических каркасов на времена излучательной и

безызлучательной электрон-дырочной рекомбинации»

по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Диссертационная работа Сызганцевой М.А. посвящена моделированию излучательной и безызлучательной электрон-дырочной рекомбинации в металл-органических каркасах (МОК) и влиянию модификации их электронной структуры на времена жизни носителей заряда. В последнее время МОК привлекает всё большее внимание исследователей в связи с их применением в таких областях как фотовольтаика, фотокатализ, сенсорика и оптоэлектроника, а также ввиду большого потенциала целевой модификации их электронных свойств через изменение химического состава и пространственной структуры. Известно, что эффективность материалов для преобразования солнечной энергии в электрическую зависит от динамического поведения фотоиндуцированных электронов и дырок. В связи с этим важно иметь возможность контролировать механизмы и время рекомбинации электрон-дырочных пар, а также изменять их с помощью химической модификации исследуемого материала. Всё это обуславливает высокую **актуальность выбранной темы исследования.**

При экспериментальном изучении времени жизни носителей заряда и механизмов рекомбинации существуют определенные трудности в интерпретации данных, разрешить которые можно только теоретически. В частности, возникает неоднозначность при сопоставлении наблюдаемого в эксперименте сигнала к тому или иному эмиссионному процессу и безызлучательному каналу. Несмотря на практическую значимость данного

вопроса, он не достаточно подробно обсуждается в научной литературе. На сегодняшний день отсутствует теоретическая и вычислительная база для систематического моделирования динамики носителей заряда в возбужденном состоянии и процессов электрон-дырочной рекомбинации в протяженных системах, таких как МОК. Кроме того, отсутствуют теоретически обоснованные подходы к увеличению времен жизни носителей заряда и изменению путей рекомбинации электрон-дырочных пар в МОК. Диссертационная работа Сызганцевой М.А. восполняет указанные пробелы в научной литературе.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Впервые на основе теоретического исследования процессов рекомбинации электрон-дырочных пар в МОК вычислены времена жизни носителей заряда.

2. Выявлены основные пути рекомбинации электрон-дырочных пар. Показан доминирующий вклад безызлучательной рекомбинации.

3. Предложен теоретический подход к целевой модификации электронной структуры МОК. В частности, показана возможность изменения времени жизни носителей заряда путем замещения лигандов и металлических узлов.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы, списка используемых сокращений и приложения.

Первая глава диссертационной работы посвящена обзору литературы, в первой части которого приведены определение и классификация МОК, рассмотрены их электронные и оптические свойства, а также методы моделирования их электронной структуры. Вторая часть главы посвящена описанию методов моделирования электронной структуры МОК, а также анализу различных механизмов рекомбинации электрон-дырочных пар.

Вторая глава содержит подробное описание используемых в работе вычислительных методов, основанных на теории функционала плотности. Рассмотрены методы нахождения волновых функций и геометрических

параметров изучаемых систем. Для вычисления излучательных времен жизни носителей заряда использовалась нестационарная теория функционала плотности, а для нахождения характеристических времен безызлучательной рекомбинации, обусловленной электрон-фононным взаимодействием, использовалась неадиабатическая молекулярная динамика. Центральной частью главы является описание разработанного Сызганцевой М.А. эффективного подхода для вычисления неадиабатических коэффициентов связи с использованием представления волновых функций на сетке.

Третья глава посвящена способам модификации электронной структуры МОК посредством замещения атомов металла в узлах МОК, а также функционализации лиганда. Изучены качественные и количественные зависимости параметров электронной структуры МОК от параметров их составных частей, в том числе абсолютных положений краев энергетических зон бинарных соединений, формирующих металлический узел, и энергий молекулярных органических лигандов. Рассмотрено влияние выбора обменно-корреляционного функционала и энергетического уровня отсчёта на абсолютные положения энергетических зон в МОК. Рассмотрены на конкретных примерах и систематизированы принципы формирования электронной структуры МОК. Показано, что предложенный подход к модификации электронной структуры МОК дает хорошее качественное согласие с экспериментальными данными.

Четвертая глава посвящена обсуждению результатов моделирования процессов излучательной и безызлучательной рекомбинации электрон-дырочных пар в МОК. В первой части главы разработана вычислительная методика моделирования излучательной и безызлучательной рекомбинации электрон-дырочных пар, нахождения времен жизни носителей заряда, а также оценки квантового выхода. Методика опробована на модельных системах UiO-66-NH_2 и $\text{UiO-66-NH}_2(\text{Zr/Ti})$, для которых известны экспериментальные значения времен жизни носителей заряда и квантовые выходы. Во второй и третьей частях главы рассмотрено влияние замещения

металла и лигандов на время жизни носителей заряда, проанализированы наиболее вероятные пути рекомбинации. На основании полученных данных предложены способы изменения частоты электрон-дырочной рекомбинации в МОК, сформулированы практические предложения по подавлению безызлучательной рекомбинации, основанные на внедрении молекул примеси в поры МОК.

Теоретическая и практическая значимость работы обусловлена тем, что *ab initio* методы квантовой химии применены на практике для адекватного описания процессов излучательной и безызлучательной рекомбинации электрон-дырочных пар в МОК. Рассчитанные времена жизни носителей заряда являются необходимыми параметрами для дальнейшего моделирования кинетики процессов рекомбинации и детального понимания транспортных и оптических свойств МОК. Разработанный в рамках диссертационной работы алгоритм исследования электронных свойств МОК открывает пути для дальнейшего теоретического и экспериментального исследования данного класса соединений.

Достоверность и обоснованность представленных в диссертации научных результатов и выводов подтверждается, в первую очередь, согласием с имеющимися в литературе экспериментальными данными по временам жизни носителей заряда и квантовым выходам. Результаты диссертационной работы опубликованы в высокорейтинговых международных журналах, пять из которых находятся в категории Q1 по импакт-фактору. Кроме того, представленные результаты были доложены на шести международных и всероссийских конференциях. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Стоит отметить, что диссертационная работа не лишена некоторых недостатков связанных, как с её научным содержанием, так и с оформлением:

1. Работа посвящена исследованию электронных свойств идеальных полупроводниковых кристаллов МОК. При этом хорошо известно, что даже небольшое количество атомов примеси в полупроводнике

может привести к появлению примесных уровней энергии в запрещенной зоне и, как следствие, к существенному изменению электронных свойств полупроводника. В связи с этим, интересно было бы в первой главе диссертации обсудить экспериментальные методы получения и очистки МОК. Какой степени чистоты МОК можно добиться в эксперименте?

2. Одним из основных результатов диссертационной работы является «разработка вычислительного протокола для незатратного моделирования рекомбинации и динамики возбужденных состояний в протяженных гибридных системах». При этом во второй главе («расчетная часть»), в которой этот «протокол» изложен, нет четкого алгоритма, в какой последовательности, в каком приближении и в каких программных пакетах лучше выполнять вычисления. Часть «протокола» написана автором на языке Python. Можно было бы добавить данный программный код в диссертацию в виде приложения.
3. В первой главе отмечено, что МОК относится в мягкой материи. Это связано с тем, что размещение атомов металла в узлах каркасов может носить стохастический характер. С этой точки зрения, МОК является скорее неупорядоченным сплавом, чем идеальным полупроводниковым кристаллом. В ряде теоретических работ, указанных в диссертации, стохастический характер распределения атомов металла принимается во внимание. Хотелось бы увидеть сравнение результатов этих теоретических работ и результатов, полученных автором. Какой из этих двух подходов лучше согласуется с экспериментальными данными?
4. Все вычисления были выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT). При этом выбор конкретных вычислительных методов вызывает ряд вопросов. Во-первых, в работе написано, что вычисление энергии происходит в одной k -точке, а не на сетке k -

точек, как это обычно делается. Опасность такого подхода состоит в том, что по одной k -точке невозможно отличить друг от друга полупроводники с прямой и непрямой запрещенной зоной, а также полупроводники от полуметаллов. Во-вторых, автор отказался от использования метода DFT-U, хотя именно этот метод позволяет наиболее точно вычислить ширину запрещенной зоны. С чем связан отказ от использования DFT-U? В-третьих, атомы металлов, размещенные в узлах МОК в свободном состоянии имеют ненулевые магнитные моменты. Поэтому более правильным кажется использовать при вычислениях спин-поляризованную версию DFT. В-четвертых, судя по тексту диссертации, при вычислениях не учитывалось Ван-дер-Ваальсовское взаимодействие. Как сильно его учет может повлиять на результаты работы?

5. В третьей главе диссертации представлены результаты расчетов для поверхности (001) МОК. К каким эффектам приводит оптимизация (релаксация) поверхности? Как изменяются межатомные и межплоскостные расстояния? Происходит ли реструктуризация поверхности? Проводилось ли сравнение найденной структуры поверхности и экспериментальными данными?
6. Наконец, необходимо отметить некоторую небрежность в оформлении автореферата и самой диссертационной работы. Надписи на большей части рисунков не переведены на русский язык. Отсутствует нумерация формул. В тексте встречается терминология, не используемая в русскоязычной литературе. Например, «исследователь-вычислитель», «один из видов эмбендинга», «темновые возбужденные состояния», «термостат цепей Нозэ-Хувера», «cutoff», «состояния, спроектированные на атомы», «экспериментальная валидация», «толщина вакуума»,

«вершина валентной зоны» и т.д. Кроме того, текст содержит некоторое количество опечаток.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Сызганцева Мария Алексеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
доцент кафедры общей физики, отделения экспериментальной и теоретической физики физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Колесников Сергей Владимирович


25.11.2022

Контактные данные:

Тел.: +7

E-mail: kolesnikov@physics.msu.ru,

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена докторская диссертация:

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова», физический факультет, отделение экспериментальной и
теоретической физики, кафедра общей физики.

Тел.: +7(495)939-1489; e-mail: kolesnikov@physics.msu.ru

Подпись С.В. Колесникова удостоверяю:

Ученый секретарь Ученого Совета

физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова,
профессор

В.А. Караваев

25.11.2022

