



УТВЕРЖДАЮ:

Директор ГЕОХИ РАН
чл.-корр. РАН, д.х.н.

Р.Х. Хамизов

«...» июня 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) о диссертации **Талгата Муратовича ИНЕРБАЕВА «МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ ЗАРЯДОВОЙ ДИНАМИКИ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ ПРИВЕДЕННОЙ МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ»**, представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 - физическая химия (физико-математические науки).

Диссертация «МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ ЗАРЯДОВОЙ ДИНАМИКИ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ ПРИВЕДЕННОЙ МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ» выполнена в лаборатории геохимии мантии Земли ГЕОХИ РАН.

В 1992 г. соискатель окончил Новосибирский Государственный Университет по специальности «физика». В 2003 г. защитил диссертацию на тему «Влияние молекул-гостей на структуру и стабильность газовых гидратов» на соискание степени кандидата физико-математических наук по специальности «физическая химия» 02.00.04 при Институте Неорганической Химии им. А.В. Николаева СО РАН. Диплом КТ № 104766. Во время подготовки диссертации соискатель работал в должности ведущего научного сотрудника (с 2024 года по настоящее время) в лаборатории геохимии мантии Земли ГЕОХИ РАН.

По результатам рассмотрения вышеозначенной диссертации принято следующее заключение.

Актуальность темы исследования. Исследование динамики возбужденных носителей заряда вызывает большой интерес из-за своей важности для практических приложений. При поглощении фотона с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, полупроводникового материала генерируются возбужденные носители заряда в виде электрон-дырочной пары, которые далее безызлучательно релаксируют к краям запрещенной зоны. Если в большинстве случаев описание движения электронной подсистемы проводится в рамках адиабатического приближения, то для описания безызлучательной релаксации необходимо развивать новые теоретические подходы. Понимание неравновесной динамики электронов в полупроводниках, находящихся в возбужденном состоянии, имеет ключевое значение при разработке широкого круга новых материалов для преобразования солнечной энергии, оптоэлектроники, обработки и хранения информации в квантовых компьютерах и других приложениях.

Целью диссертационного исследования является изучение природы релаксации электронных возбуждений, моделирование спектров оптического поглощения и фотолюминисцентных спектров в материалах различной размерности, исследование эффектов, связанных со спиновой поляризацией, спинорбитальным взаимодействием и дисперсией электронов.

Конкретное личное участие соискателя. Основные результаты диссертационного исследования получены лично автором. Автор принимал активное участие в формулировке цели и задач исследования, в разработке теоретических моделей и методов расчета, написании компьютерного кода в части пост-обработки данных, полученных при помощи первопринципных расчетов, анализе и сравнении результатов теоретических и экспериментальных исследований. Последующая обработка полученных данных в части численного решения уравнения Редфилда проведена как автором самостоятельно, так и совместно с сотрудниками группы проф. Д.С.

Килина (Университет Штата Северная Дакота, США). Исследование многоэлектронной динамики в наночастице перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ выполнено проф. А. Крыжевским (Университет Штата Северная Дакота, США). Основные положения диссертационной работы опубликованы в соавторстве. В совместных работах вклад автора в результаты исследований является существенным.

Экспериментальное исследование, посвященное изучению влияния микроструктуры и температуры на фотолюминисцентные свойства наночастиц Si, проводилось в лаборатории проф. Э.К. Хобби (E.K. Hobbie) (Университет Штата Южная Дакота, США). Экспериментальные исследования оптических и фотолюминисцентных свойств антицеолитных боратов проводились д.г.-м.н. Т.Б.Беккер (ИГМ СО РАН, г.Новосибирск).

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность обеспечивалась сравнением полученных расчётных данных с проведенными или доступными сторонними результатами экспериментальных исследований, а также с теоретическими оценками, сделанными в других научных группах. Полученные данные находятся в соответствии с результатами, полученными другими авторами. Результаты исследований опробованы при реализации проектов РНФ, отражены в докладах на международных, а также публикациях в рецензируемых научных изданиях.

Научная новизна. Впервые проведено моделирование релаксации электронных возбуждений с учетом спиновой поляризации. В V-легированном объемном кристалле анатаза TiO_2 зависимость электронной структуры от направления спина приводит к тому, что релаксация подсистемы электронов со спином вверх происходит медленнее, чем в подсистеме со спином вниз.

Впервые на примере рассмотрения наночастицы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ проведено сравнение путей релаксации через механизмы генерации множественных экситонов, неадиабатической релаксации, излучательной рекомбинации и безызлучательной релаксации и установлена иерархия скоростей прохождения данных процессов.

Впервые на примере рассмотрения наночастицы CsPbBr_3 показано, что спин-орбитальное взаимодействие ускоряет процесс неравновесной релаксации электронных возбуждений путем вовлечения в процесс переходов с переворотом спина.

Проведено комплексное теоретическое исследование влияния пассивации поверхности и формирования поляронов различных знаков на фотолюминисцентные свойства наночастиц перовскитов CsPbBr_3 . В результате флуктуации длин связи между поверхностными атомами наночастицы перовскита и пассивирующими лигандами приводят к "мерцанию" оптического поглощения в фемтосекундных масштабах времени; формирование положительно и отрицательно заряженных поляронов приводит к фотолюминисценции в инфракрасном диапазоне.

Впервые проведено моделирование неравновесной релаксации электронных возбуждений в кремниевых нанопроволоках с учетом возможности не прямых переходов, которые ускоряют процесс благодаря появлению дополнительных безызлучательных каналов релаксации.

Впервые проведено всестороннее моделирование спектров оптического поглощения и фотолюминисценции антицеолитных боратов с учетом дефектов типа F-центров и легирования атомами переходных (Cu) и редкоземельных металлов (Ce).

Практическая значимость работы. Работа вносит практический вклад в развитие методики моделирования неадиабатической зарядовой динамики в полупроводниковых системах, заключающееся в практическом расширении теории приведенной матрицы плотности на случаи спин-поляризованных систем, рассмотрение релаксации возбужденных зарядов с учетом спин-орбитального взаимодействия, дисперсии энергии электронов и возможности учета релаксации через не прямые переходы. Развита методика реализована в виде программного кода и применена для моделирования неадиабатической зарядовой динамики, исследования спектров оптического поглощения и фотолюминисцентных спектров наночастиц и нанопроволок Si, наночастиц перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и CsPbBr_3 , чистых и легированных антицеолитных боратов и легированных структур TiO_2 . Разработанный метод будет далее использоваться для моделирования экспериментально измеримых спектров оптического поглощения и

фотолюминисценции.

Ценность научных работ соискателя складывается в существенном расширении возможностей применения метода приведенной матрицы плотности к полупроводниковым системам и полученным на этой основе новым пониманием влияния особенностей электронной структуры исследуемых объектов на скорость неадиабатической релаксации, радиационной и безызлучательной рекомбинации электронов и дырок, спектров оптического поглощения и фотолюминисценции.

Научная специальность, которой соответствует диссертация. По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.4. – физическая химия (физико-математические науки).

Пункты, которым соответствует работа:

10. «Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства»

11. «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении»

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем ученой степени. Все основные научные выводы, которые находятся в основе защищаемых положений, отражены в материалах опубликованных автором статей и тезисов научных докладов. По теме диссертации автором опубликовано 42 печатных работ, среди которых 19 материалов конференций и тезисов докладов и 23 статьи в ведущих профильных журналах («Journal of the American Chemical Society», «Journal of Physical Chemistry Letters», «Inorganic Chemistry», «CrystEngComm», «Journal of the Physical Chemistry C», «Molecular Physics», «ACS Symposium Series», «MRS Advances», «MRS Online Proceedings Library»), индексируемых базами Scopus и Web of Science.

Статьи:

1. **Inerbaev, T. M.**, D. S. Kilin, J. Hoefelmeyer. Atomistic Simulation of Dissipative Charge Carrier Dynamics for Photocatalysis // MRS Online Proceedings Library. – 2012. Vol. 1390, No 1. – Article 00851. DOI: 10.1557/opl.2012.851
2. **Inerbaev T.**, Hoefelmeyer J., Kilin D. Photoinduced charge transfer from titania to surface doping site // Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117, № 19, p. 9673–9692. DOI: 10.1021/jp311076w
3. J. Chen, A. Schmitz, **T. Inerbaev**, Q. Meng, S. Kilina, S. Tretiak, and Dmitri S. Kilin. First-Principles Study of *p-n*-Doped Silicon Quantum Dots: Charge Transfer, Energy Dissipation, and Time-Resolved Emission. // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2013, – Vol. 4, № 17, p. 2906–2913. DOI: 10.1021/jz400760h
4. S. Huang, **T. M. Inerbaev**, D. S. Kilin. Excited State Dynamics of Ru₁₀ Cluster Interfacing Anatase TiO₂ (101) Surface and Liquid Water // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2014, – Vol. 5, № 16, p. 2823–2829. DOI: 10.1021/jz501221k
5. Pillai, S.T., Fischer, T., Clikeman T.T., Esbenschade, J., Berdanier, C.; Rohwer, H., Jastram, M., Kang, W., Balasanthiran, C., Spanjers, C.S., **Inerbaev, T.**, Kilin, D.S., Rioux, R.M., Hoefelmeyer, J.D. Single Site Metal Ions on the Surface of TiO₂ Nanorods - A Platform for Theoretical and Experimental Investigation / ACS Symposium Series: Photoinduced Processes at Surfaces and in Nanomaterials. – 2015, – Vol. 1196, p. 103-116. DOI: 10.1021/bk-2015-1196.ch004

6. S. J. Jensen, **T.M. Inerbaev**, D. S. Kilin. Spin Unrestricted Excited State Relaxation study of Vanadium (IV) Doped Anatase. // Journal of Physical Chemistry C. – 2016, –Vol. 120, № 11, p. 5890-5905. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04263
7. S.L. Brown, D.J. Vogel, J.B. Miller, **T.M. Inerbaev**, R.J. Anthony, U.R. Kortshagen, D.S. Kilin, E.K. Hobbie. Enhancing Silicon Nanocrystal Photoluminescence through Temperature and Microstructure. // Journal of Physical Chemistry C. – 2016, – Vol. 120, № 33, p. 18909-18916. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05837
8. D.J. Vogel, A. Kryjevski, **T.M. Inerbaev**, D.S. Kilin. Photoinduced Single- and Multiple-Electron Dynamics Processes Enhanced by Quantum Confinement in Lead Halide Perovskite Quantum Dots. // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2017, –Vol. 120, № 33, p. 18909-18916. DOI: 10.1021/acs.jpclett.6b03048
9. S.J. Jensen, **T.M. Inerbaev**, A.U. Abuova, D.S. Kilin. Spin Unrestricted Nonradiative Relaxation Dynamics of Cobalt-Doped Anatase Nanowire // Journal of Physical Chemistry C. – 2017, –Vol. 121, № 30, p. 16110-16125. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12167
10. Y. Han, D.J. Vogel, **T.M. Inerbaev**, P.S. May, M.T. Berry, D.S. Kilin. Photoinduced Dynamics to Photoluminescence in Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}$) Doped $\beta\text{-NaYF}_4$ Nanocrystals Computed in Basis of Non-Collinear DFT with Spin-Orbit Coupling. // Molecular Physics. – 2018. – Vol. 116, №5-6, p. 697-707. DOI: 10.1080/00268976.2017.1416193
11. A. Forde, **T.M. Inerbaev**, D. S. Kilin. Role of Cation-Anion Organic Ligands for Optical Properties of Fully Inorganic Perovskite Quantum Dots // MRS Advances. –2018. –Vol. 3, № 59, p. 3255-3261. DOI: 10.1557/adv.2018.560
12. Fatima, J. Vogel, **T.M. Inerbaev**, N. Oncel, and D. Kilin. First-Principles Study of Charge Carrier Dynamics with Explicit Treatment of Momentum Dispersion on Si Nanowires along $\langle 211 \rangle$ crystallographic Directions. – MRS Advances – 2018. –Vol. 3 № 59, p. 3477-3261. DOI: 10.1557/adv.2018.560
13. A. Forde, **T.M. Inerbaev**, D. S. Kilin. Spinor Dynamics in Pristine and Mn^{2+} Doped CsPbBr_3 NC: Role of Spin-Orbit Coupling in Ground and Excited State Dynamics. // Journal of Physical Chemistry C – 2018. – Vol. 122 № 45, -p. 26196-26213. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b05392
14. Fatima, Y. Han, D.J. Vogel, **T.M. Inerbaev**, N. Oncel, E.K. Hobbie, D.S. Kilin. Photoexcited Electron Lifetimes Influenced by Momentum Dispersion in Silicon Nanowires. // Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123, № 12, –p. 7457-7466. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b00639
15. A. Forde, **T. Inerbaev**, E.K. Hobbie, D. Kilin. Excited-State Dynamics of a CsPbBr_3 Nanocrystal Terminated with Binary Ligands: Sparse Density of States with Giant Spin-Orbit Coupling Suppresses Carrier Cooling // Journal of the American Chemical Society. – 2019. – Vol. 141, № 10, – p. 4388-4397. DOI 10.1021/jacs.8b13385
16. Fatima, A. Forde, **T. M. Inerbaev**, N. Oncel, D.S. Kilin Time-resolved Optical Properties of SiNW Oriented in $\langle 211 \rangle$ Crystallographic Direction // MRS Advances. – 2019. – Vol. 4, – p. 2009-2014. DOI 10.1557/adv.2019.267
17. **T. Inerbaev**, A. Forde, S.J. Jensen, D. Kilin. Spin-Unrestricted and Spinor Nonradiative Relaxation Dynamics in Functionalized Semiconductors // ACS Symposium Series: Computational Photocatalysis: Modeling of Photophysics and Photochemistry at Interfaces. – 2019. – Vol. 1331, Chapter 1, – p. 1-22. DOI: 10.1021/bk-2019-1331.ch001
18. Fatima, Vogel D.J., Han, Y., **Inerbaev T.M.**, Kilin D.S. First-principles study of electron dynamics with explicit treatment of momentum dispersion on Si nanowires along different directions // Molecular Physics. – 2019. – Vol. 117, 17. — p. 2293—2302. DOI: 10.1080/00268976.2018.1538624

19. T.B. Bekker, **T.M. Inerbaev**, A.P. Yelisseyev, V.P. Solntsev, S.V. Rashchenko, A.V. Davydov, A.F. Shatskiy, K.D. Litasov. Experimental and Ab Initio Studies of Intrinsic Defects in "Antizeolite" Borates with a $Ba_{12}(BO_3)_6^{6+}$ Framework and Their Influence on Properties // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59, № 18, – p. 13598-13606. DOI : 10.1021/acs.inorgchem.0c01966
20. A. Forde, T. Inerbaev, D. Kilin. Spectral Signatures of Positive and Negative Polarons in Lead-Halide Perovskite Nanocrystals // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol.124, № 1, – p. 1027-1041. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b08044
21. T. B. Bekker, A. P. Yelisseyev, V. P. Solntsev, A. V. Davydov, **T.M. Inerbaev**, S.V. Rashchenko, A.I. Kostyukov. The influence of co-doping on the luminescence and thermoluminescence properties of Cu-containing fluoride borate crystals // *CrystEngComm*. – 2021. – Vol. 23, № 37, – p. 6599-6609. DOI: 10.1039/d1ce00556a
22. **T.M. Inerbaev**, Yu. Han, T.B. Bekker, D.S. Kilin. Mechanisms of Photoluminescence in Copper-Containing Fluoride Borate Crystals. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2022. – Vol. 126, № 14, –p. 6119-6128. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c10206
23. **T.M. Inerbaev**, Yu. Han, T.B. Bekker, D.S. Kilin. Photoluminescence in Cerium-Doped Fluoride Borate Crystals // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2023. – Vol. 127, № 19, –p. 9213-9224, DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c08711

Результаты исследований по теме диссертации докладывались на 19 конференциях: общих собраниях Азиатского Консорциума Вычислительного Материаловедения – Виртуальная Организация (Университет Тохоку, г.Сендай, Япония) в 2012, 2014, 2015, 2016 гг. и (Окинавском институте науки и технологий, Окинава, Япония) в 2014г.; заседании рабочей группы Азиатского Консорциума по Вычислительному Материаловедению (Евразийский Национальный Университет, Астана, Казахстан) в 2014 г., (SRM Университет, Ченнай, Индия) в 2016 г.; Международной конференции по физике неидеальной плазмы (Казахский Национальный Университет, Алма-Ата, Казахстан) в 2015 г.; Международный симпозиум «Зеленая фотоника в Назарбаев Университете» (Назарбаев Университете, Астана, Казахстан) в 2015 г.; Международной конференции по функциональным материалам для передовых энергетических проблем (Новосибирск, Россия) в 2015 г.; Седьмая Азиатско-Тихоокеанская конференция по теоретической и вычислительной химии (Национальный Центр Теоретических Наук, г. Гаосюн, Тайвань) в 2016 г.; конференциях Азиатского Консорциума Вычислительного Материаловедения (Национальный Тайваньский Университет Науки и Технологии, Тайпей, Тайвань) в 2015 г, (Малазийский Университет) в 2017 г.; (Городской Университет Гонконга, Гонконг, Китай) в 2019г.; 5-я Международная конференция «Нanomатериалы и передовые системы хранения энергии» (Назарбаев Университет, Астана) в 2017г.; Международной конференция по нанонауке и нанотехнологиям (SRM Университет, Ченнай, Индия) в 2019 г; Национальных конференция и выставках Американского химического общества в 2011, 2013 и 2018 гг.

Диссертация проверена в системе антиплагиат. В диссертации соблюдены ссылки на авторов и источники заимствования материала.

Диссертация вносит вклад в решение двух актуальных научных проблем: (1) развитие методологии и накопление данных о CSD и зональности зерен породообразующих минералов в природных интрузивах, (2) природа сопряженности динамических и кинетических процессов в магматических камерах.

Постановили:

Диссертация Талгата Муратовича ИНЕРБАЕВА рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия (физико-математические науки).

Заключение принято на заседании расширенного семинара Лаборатории геохимии мантии Земли ГЕОХИ РАН 02 июня 2025 года. Присутствовало на заседании 25 человек, из них 12 докторов (10 д.ф.-м.н. и 2 д.г.-м.н.). Результаты голосования: «за» - единогласно. Протокол № 1 от 02 июня 2025 года.

Председатель семинара, чл.-корр. РАН, проф. РАН, д.г.-м.н., г.н.с.,
заведующий лабораторией Геохимии мантии Земли



А.Ф. Шацкий

Секретарь семинара, к.х.н., н.с.
лаборатории Термодинамики и математического
моделирования природных процессов



Е.В. Кронрод

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена
Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19. Телефон: + 7 (499) 137-14-84. Факс: + 7 (495) 938-20-54
Электронная почта: director@geokhi.ru. Сайт: www.geokhi.ru.