

## ОТЗЫВ

Официального оппонента Фомина Юрия Дмитриевича на диссертационную работу Инербаева Талгата Муратовича «Моделирование неравновесной зарядовой динамики в полупроводниковых системах методом приведённой матрицы плотности» представленную на соискание учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 – «физическая химия»

Диссертация Талгата Муратовича Инербаева «Моделирование неравновесной зарядовой динамики в полупроводниковых системах методом приведённой матрицы плотности» посвящена изучению широкого круга явлений, связанных главным образом с релаксацией возбуждений в различных конденсированных структурах (поверхности кристаллов, наночастицы, нанопроволки и т.д.). Для сравнения рассматриваются «чистые» структуры и структуры, легированные различными примесями. Методами первопринципных квантово-механических расчётов производятся вычисления механизмов излучательной и безызлучательной релаксации возбуждений. Подобные исследования представляют большой интерес для различных технологий: солнечной энергетики, электроники, оптических излучателей и др.

**Актуальность темы исследования.** Диссертационная работа посвящена теоретическому исследованию неадиабатической динамики неравновесных носителей заряда в полупроводниковых системах — одной из ключевых проблем современной физики конденсированного состояния и материаловедения. При возбуждении полупроводника фотоном с энергией выше ширины запрещённой зоны образуются «горячие» электроны и дырки, которые затем релаксируют к краям зон преимущественно через безызлучательные каналы (например, испускание фононов). Хотя равновесные свойства материалов успешно описываются в рамках адиабатического приближения, моделирование ультрабыстрых неравновесных процессов требует выхода за его пределы и разработки новых, квантово-механически обоснованных подходов, учитывающих динамическую связь между электронной и решёточной подсистемами. В работе обоснована необходимость создания теоретических моделей, способных последовательно описывать неадиабатические переходы, временные иерархии релаксационных каналов, а также роль спин-орбитального взаимодействия и когерентных эффектов. Полученные результаты носят фундаментальный характер и одновременно открывают пути к рациональному дизайну материалов с заданными динамическими характеристиками — в частности, для высокоэффективных фотоэлектрических преобразователей, ультрабыстрых оптоэлектронных компонентов, а также элементов квантовых информационных технологий.



**Научная новизна** работы обусловлена получением ряда принципиально новых результатов. Впервые проведено моделирование неадиабатической релаксации неравновесных носителей с явным учётом спиновой поляризации и спин-орбитального взаимодействия: в  $V:TiO_2$  выявлена асимметрия времён релаксации по спину; в  $CsPbBr_3$  показано, что спин-флип переходы ускоряют диссипацию энергии. Впервые на примере перовскитных наночастиц ( $CH_3NH_3PbI_3$ ,  $CsPbBr_3$ ) установлены иерархия релаксационных каналов и роль поверхностной динамики/поляронов в формировании фемтосекундного «мерцания» и ИК-фотолюминесценции. Впервые учтены не прямые переходы при моделировании релаксации в  $Si$ -нанопроволоках, а также построены согласованные спектры поглощения и люминесценции антицеолитных боратов с учётом F-центров и легирования (Cu, Ce).

**Обоснованность научных положений и достоверность результатов** подтверждена комплексной верификацией: сопоставлением расчётных данных с независимыми экспериментальными измерениями, а также с теоретическими предсказаниями, полученными другими исследовательскими коллективами. Наблюдаемая согласованность свидетельствует о физической корректности и воспроизводимости полученных выводов. Результаты прошли апробацию в рамках грантовых проектов Российского научного фонда (РНФ), представлены в докладах на ведущих международных конференциях и опубликованы в рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus — что дополнительно подтверждает их научную значимость и надёжность.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и 8 приложений. Полный объём диссертации составляет 314 страниц, включая 98 рисунков и 21 таблицу. Список литературы содержит 414 наименований.

### **Содержание работы**

Во введении производится постановка задач диссертационной работы, обосновывается их актуальность. В первой главе приводится описание используемых методов исследования. Больше внимание уделено описанию метода матрицы плотности. Вводится само понятие матрицы плотности. Описываются методы рассмотрения её эволюции во времени как в случае отсутствия диссипации, а и в её присутствии. Вводится уравнение Редфилда и приводится описание подходов к его решению. Приведено описание уравнения Хартри-Фока и метода функционала электронной плотности.

Начиная со второй главы, приводятся оригинальные результаты, полученные в диссертации. Вторая глава посвящена изучению электронных и оптических свойств и неравновесной зарядовой динамики на поверхности



анатаза, легированного рутением, кобальтом или ванадием. В данной главе производятся вычисления зарядовой динамики анатаза в различных условиях. Изучается влияние одиночного атома рутения и кластера  $\text{Ru}_{10}$  на зарядовую динамику на поверхности анатаза. Отдельно изучается случай нанопроволки анатаза, легированной кобальтом.

Третья глава посвящена изучению фотолюминисценции кремниевых наночастиц, легированных различными примесями (как n, так и p типа). Рассматривается влияние температуры на фотолюминисценцию кремниевых наночастиц. Полученные результаты качественно согласуются с экспериментом.

Изучение фотолюминисценции наночастиц продолжается в четвёртой главе, в которой изучаются наночастицы  $\text{MAPbI}_3$  ( $\text{MA}=\text{CH}_3\text{NH}_3$ ) и  $\text{CsPbBr}_3$ . Данные частицы являются достаточно большими, что затрудняет их изучение методами квантово-механического моделирования. Несмотря на эти трудности, в диссертации были изучены несколько механизмов релаксации электронных возбуждений в указанных наночастицах: генерация множественных экситонов, неадиабатическая релаксация, излучательная и безызлучательная рекомбинация. Было проведено сравнение времени релаксации различных механизмов, что позволило выявить наиболее существенные из них. Важным результатом работы является сравнение результатов, полученных в случае учёта спин-орбитального взаимодействия и без него. Показано, что спин-орбитальное взаимодействие приводит к ускорению релаксации электронных возбуждений. Получены соотношения, позволяющие оценить степень ускорения при учёте спин-орбитальных эффектов по сравнению со случаем, когда их не учитывают.

Пятая глава посвящена изучению фотолюминисценции боратных антицеолитов, которые рассматриваются, как перспективные оптические материалы. Проведённые расчеты позволили установить, что окраска фторидборатов определяется атомами фтора в полостях типа антикуб. Установлено, что в случае легирования медью одновалентный ион меди сильно сужает запрещённую зону, тогда как двухвалентные ионы меди приводят к появлению новых полос поглощения в оптическом диапазоне. Изучен случай легирования цезием.

В шестой главе рассматриваются электронные возбуждения в кремниевых нанопроволках, которые представляют большой интерес для развития полупроводниковой электроники. Рассматривается влияние волнового вектора возбуждений на их адиабатическую релаксацию. Показано, что при реализации непрямых переходов увеличивается число каналов релаксации, что приводит к её ускорению. Этот результат важен для понимания электронных свойств кремниевых одномерных структур.

Диссертация Инербаева Талгата Муратовича является законченным научным исследованием, выполненным на высоком уровне. Рассматриваемые



задачи являются интересными и актуальными. Исследование выполнено на мировом уровне науки, с применением наиболее современных методов.

Несмотря на это есть ряд замечаний к диссертации.

1. Важной составной частью диссертации является расширение существующего программного пакета на новые случаи, о чём много раз упоминается в диссертации. При этом в диссертации нет описания используемого программного пакета и что именно в нём было улучшено. Разработка программного обеспечения является важным методическим моментом, который мог бы сильно украсить диссертационную работу.
2. Во всех главах не приведено точное описание подготовки начальных структур для моделирования. Являются ли изучаемые поверхности и наночастицы просто срезами соответствующих кристаллов, или же они проходят через процедуру реконструкции для более точного определения их структуры? Релаксируется ли начальная структура? Подобные моменты являются важными техническими деталями, которые следовало бы включить в описание системы.
3. В разных главах диссертации приводятся графики корреляционных функций оператора взаимодействия  $M_{ijk}(t)$  (см., например, рис. 2.3). Во всех случаях корреляционные функции выглядят как пила, что говорит о том, что шаг по времени для вычисления автокорреляционных функций выбран слишком большим.
4. Во второй главе рассматривается поверхность  $\text{TiO}_2$  с различными включениями, смоченная водой. При этом не обсуждается влияние диссоциации воды на электронные свойства системы. В силу ограничений первопринципного моделирования диссоциация воды в системе может искажать результаты, что мешает сравнивать результаты вычислений с экспериментальными данными.
5. При изучении фотолюминисценции кремниевых наночастиц рассматриваются наночастицы, пассивированные водородом. Такая пассивация не характерна для кремния и не согласуется с пассивирующими группами, используемыми в эксперименте. В диссертации не обсуждается, как это влияет на сравнение с экспериментальными данными.
6. В постановке задачи изучения зарядовой динамики  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{CsPbBr}_3$  указывается, что электронные свойства этих наночастиц сильно зависят от их размера. Однако вычисления производятся только для наночастиц одного размера. Было бы интересно провести вычисления хотя бы для двух разных размеров наночастиц.

Указанные замечания не являются принципиальными и не снижают общую высокую оценку работы. С учетом вышеизложенного считаю, что по уровню,

актуальности, обоснованности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа **«Моделирование неравновесной зарядовой динамики в полупроводниковых системах методом приведенной матрицы плотности»** полностью соответствует требованиям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор, **Инербаев Талгат Муратович**, несомненно заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 физическая химия (физико-математические науки).

Ведущий научный сотрудник лаборатории фазовых переходов в сильно коррелированных и неупорядоченных системах

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук

Доктор физико-математических наук, Фомин Юрий Дмитриевич

10.11.2025

Адрес: 108840, г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе, д. 14

Телефон: +7 (916) 700 76 47

Адрес электронной почты: [fomin314@mail.ru](mailto:fomin314@mail.ru)

Подпись Ю.Д. Фомина заверяю

Учёный секретарь ИФВД РАН

К.ф.-м.н. Валянская Татьяна Валентиновна

