

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу 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).

Диссертационная работа Талгата Муратовича Инербаева посвящена теоретическому моделированию неравновесной зарядовой динамики в полупроводниковых системах различной размерности (объемные кристаллы, двумерные поверхности, нанопроволоки и наночастицы) с использованием метода приведенной матрицы плотности в формализме Редфилда. В работе исследуются процессы неадиабатической релаксации электронных возбуждений, скорости излучательной и безызлучательной рекомбинации электрон-дырочных пар, спектры оптического поглощения и фотолюминесценции в таких материалах, как легированный диоксид титана (TiO_2), кремниевые нанокристаллы и нанопроволоки, перовскитные наночастицы (MAPbI_3 , CsPbBr_3), чистые и легированные боратные антицеолиты $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6[\text{BO}_3][\text{LiF}_4]$. Используемый формализм расширен и применен для исследования влияния спиновой поляризации, спин-орбитального взаимодействия и учета возможности непрямых переходов на исследуемые процессы. Результаты, полученные в диссертационной работе, вносят весомый вклад в развитие теоретического базиса моделирования неравновесной электронной динамики в полупроводниковых системах, а также обладают значительным прикладным потенциалом: они могут служить основой для разработки высокоэффективных материалов, используемых в солнечной энергетике и оптоэлектронике нового поколения.

Актуальность исследования. Диссертация направлена на теоретическое осмысление неадиабатической релаксации электронных возбуждений в полупроводниках. Фотоиндуцированное формирование «горячих» носителей с последующим их многоканальным релаксированием к зонным краям преимущественно безызлучательными путями (фононное испускание) выходит за рамки адиабатического приближения, традиционно используемого для описания электронной структуры многоатомных систем. Необходимость описания фемтосекундной динамики требует разработки квантово-механических формализмов, учитывающих коррелированное поведение электронной и ионной подсистем. В работе обосновывается принципиальная значимость построения самосогласованных моделей, способных количественно учитывать неадиабатические переходы, иерархию времён релаксации, спин-орбитальные эффекты и когерентные явления.

Полученные результаты расширяют фундаментальные представления и одновременно задают стратегии рационального проектирования материалов с управляемыми динамическими свойствами, перспективных для высокоэффективных солнечных элементов и фотокатализаторов и оптоэлектронных устройств.

Научная новизна исследования. Работа содержит ряд принципиально новых теоретических результатов, полученных в рамках единых квантово-динамических моделей. Впервые осуществлено последовательное моделирование неадиабатической релаксации с явным включением спиновой степени свободы и релятивистской коррекции спин-орбитального взаимодействия: для легированного оксида титана ($V:TiO_2$) предсказана спин-зависимая асимметрия времён электронной релаксации. Для наночастицы перовскита $CsPbBr_3$ установлено, что переходы с переворотом спина выступают дополнительным каналом ускорения неадиабатической релаксации электронных возбуждений. Впервые для нанокристаллов перовскитного типа ($CH_3NH_3PbI_3$) выявлена иерархия релаксационных стадий — от формирования многоэкситонных состояний, ультрабыстрой электрон-фононной неадиабатической релаксации, радиационной и безызлучательной рекомбинации. Установлено, что динамика взаимодействия пассивирующих лигандов с поверхностными атомами перовскита ответственна фемтосекундное «мерцание». Впервые при моделировании релаксации в кремниевых нанопроволоках учтён вклад не прямых межзонных переходов, что приводит к ускорению остывания «горячих» электронов. Кроме того, впервые дана интерпретация спектров люминесценции для антицеолитных боратов, легированных ионами Cu^+ и Cu^{2+} .

Обоснованность научных положений и достоверность результатов подтверждены количественным сопоставлением с независимыми экспериментальными данными и расчётами других теоретических групп. Согласованность результатов свидетельствует о корректности полученных выводов. Положения работы апробированы в рамках грантов РНФ, представлены на международных конференциях и опубликованы в рецензируемых журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, что подтверждает их научную значимость и надёжность.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, восьми приложений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 314 страницах, включая 98 рисунков и 21 таблицу. В списке литературы – 414 наименований.

Во введении формулируются цели и задачи диссертационного исследования, а также обосновывается их научная актуальность. Глава содержит описание комплекса используемых методов исследования. Основное внимание уделено изложению метода матрицы плотности: вводится его концепция, а также рассматриваются подходы к описанию

эволюции системы во времени как для замкнутых (бездиссипативных), так и для открытых квантовых систем. Приводится вывод уравнения Редфилда и анализируются методы его решения. Кроме того, представлены теоретические методы функционала плотности.

Первая глава посвящена теоретическим основам метода приведенной матрицы плотности в формализме Редфилда для моделирования неравновесной динамики носителей в полупроводниках. В ней обосновывается необходимость выхода за рамки адиабатического приближения, выводится уравнение Редфилда из уравнения Накадзимы–Цванцига и описываются основные приближения, используемые при моделировании, а также условия применимости используемого подхода. Приводится схема реализации численного расчёта неадиабатической электронной динамики, а также кратко обсуждаются методы определения электронной структуры методами теории функционала плотности.

Вторая глава посвящена исследованию влияния легирования переходными металлами (рутением, ванадием, кобальтом) на неравновесную зарядовую динамику и электронную структуру диоксида титана (TiO_2) структуры анатаза в различных морфологиях – объёмном кристалле, поверхностных моделях и нанопроволоке. Особое внимание уделено моделированию спиново-поляризованной релаксации в V- и Co-легированном TiO_2 , где показано принципиальное различие скоростей релаксации возбужденных электронов в зависимости от направления спина, приводящее к длительному пространственному разделению зарядов в спин-зависимых сценариях релаксации.

В третьей главе описаны исследования фотолюминесцентных свойств кремниевых нанокристаллов, в частности, изучению зависимости интенсивности и спектрального положения фотолюминесценции от размера наночастиц и температуры, а также анализу влияния совместного легирования примесями *p*- и *n*-типа на их оптические характеристики и динамику релаксации возбужденных носителей заряда. Получено хорошее качественное согласие между теоретическими и экспериментальными данными,

Четвёртая глава посвящена исследованию неравновесной зарядовой динамики и механизмов фотолюминесценции в наночастицах галогенидных перовскитов MAPbI_3 и CsPbBr_3 , где подробно анализируются фотоиндуцированные одно- и многоэлектронные процессы, усиленные квантовым ограничением, изучается критическое влияние поверхностных лигандов и спин-орбитального взаимодействия на оптические свойства и релаксацию возбуждений, а также идентифицируются спектральные характеристики и вклад электронных и дырочных поляронов в формирование фотолюминесцентного отклика этих перспективных материалов. Применяемый метод моделирования в рамках теории приведенной матрицы плотности расширен на случай рассмотрения систем с сильным спин-орбитальным взаимодействием.

В пятой главе приведены результаты исследований оптических свойств и спектров фотолюминесценции боратных антицеолита $\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6[\text{BO}_3][\text{LiF}_4]$. Изучается влияние собственных точечных дефектов (F -центров) на спектры оптического пропускания и окраску кристаллов с использованием методов компьютерного моделирования из первых принципов. Отдельно исследуются механизмы фотолюминесценции в кристаллах, легированных ионами меди (Cu^+ и Cu^{2+}), церия (Ce^{3+}), а также чистого бората, содержащего дефект типа F -центра с целью оценки их потенциала для применения в дозиметрии ионизирующего излучения и в качестве люминофоров. Теоретические расчёты спектров поглощения и люминесценции сравниваются с экспериментальными данными для интерпретации наблюдаемых оптических явлений и идентификации процессов, ответственных за формирование пиков люминесцентных спектров.

В шестой главе описаны результаты моделирования влияния зависимости скоростей неадиабатической релаксации возбуждённых электронов в зависимости от значения их волнового вектора для кремниевых нанопроволок (SiNW), ориентированных в кристаллографических направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и $\langle 211 \rangle$. В главе изучается, как возможность не прямых переходов влияет на скорость безызлучательной релаксации горячих носителей заряда. Применяемая методика моделирования расширена на случай учёта не прямых переходов с изменением волнового вектора, что позволяет более реалистично моделировать процессы релаксации. Показано, что наличие дополнительных каналов релаксации, связанных с не прямыми переходами, значительно ускоряет охлаждение горячих электронов, что имеет важно для проектирования высокоэффективных оптоэлектронных устройств, таких как солнечные элементы и светоизлучатели.

Заключение содержит основные результаты диссертационной работы.

Результаты проведённых Т.М. Инербаевым расчётов находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными. Новизна полученных в диссертации результатов следует из сравнения с работами других авторов и подтверждается фактом их публикации в ведущих рецензируемых научных журналах. Достоверность результатов и обоснованность выводов, представленных в диссертации Т.М. Инербаева, обеспечена используемыми современными теоретическими подходами и методами.

Основные результаты работы опубликованы в виде 23 печатных работ в ведущих рецензируемых журналах рекомендованных ВАК РФ и в 19 тезисов докладов.

Все результаты, представленные в диссертации, получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Диссертация написана ясно, включает хороший анализ литературных источников по теме исследования и содержит большой объём аналитической и вычислительной работы.

Вместе с тем следует отметить несколько замечаний и вопросов к работе.

1. Диссертация охватывает достаточно широкий спектр систем – легированные наноструктуры TiO_2 , кремниевые и перовскитные нанокристаллы, кремниевые нанопроволоки, фторидбораты. Такой подход позволяет выявить общие закономерности и специфические особенности зарядовой динамики в различных условиях. Вместе с тем присутствует некоторая фрагментарность изложения и рекомендуется выделить более чётко сквозные идеи связывающие главы.
2. Отдельно хотелось бы видеть преимущество используемого формализма приведённой матрицы плотности по сравнению с другими методами моделирования неравновесной зарядовой динамики?
3. Каковы практические следствия существования долгоживущего зарядового состояния на атоме ванадия после оптического возбуждения для α -спиновых состояний с точки зрения фотокатализа?
4. Расчёт фотоЭДС проводится на симметричной структуре поверхности (100) TiO_2 структуры анатаза. Каким образом получается ненулевое значение фотоЭДС в случае симметричной модели?
5. В главе, касающейся перовскитов, активно используются нанокристаллы MAPbI_3 и CsPbBr_3 размером $\sim 1,5\text{--}2,0$ нм, что существенно меньше типичных экспериментальных (~ 10 нм) образцов. Автор отмечает это несоответствие, но не приводит анализа того, насколько количественные выводы по временам релаксации и энергии связи поляронов могут быть экстраполированы на реальные системы.
6. В разделе 5.3 предлагается несколько альтернативных трактовок экспериментальных пиков, но не видно однозначного вывода. Возможно, вычислительные методы не позволили разрешить существующую неопределённость. Какие дополнительные исследования нужно провести для получения однозначного ответа?

Сделанные замечания не влияют на общую позитивную оценки диссертации Т.М. Инербаева, являющейся самостоятельным и законченным научным исследованием, в котором современные теоретические положения в области физической химии нашли применение для исследования практически важных функциональных систем. Совокупность полученных в диссертационной работе результатов можно квалифицировать как научное достижение. Диссертация отвечает заявленной специальности – физическая химия (физико-математические науки).

Полученные результаты являются новыми и представляют научный и практический интерес. Актуальность, практическая значимость, новизна и достоверность полученных результатов диссертационной работы, а также личный вклад автора сомнений не вызывают.

Результаты диссертационной работы обсуждались на научных семинарах, докладывались на российских и международных конференциях, опубликованы в престижных научных журналах, входящих в список, рекомендованный ВАК РФ. Диссертационная работа аккуратно оформлена, материал представлен понятно и логически последовательно. Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертации.

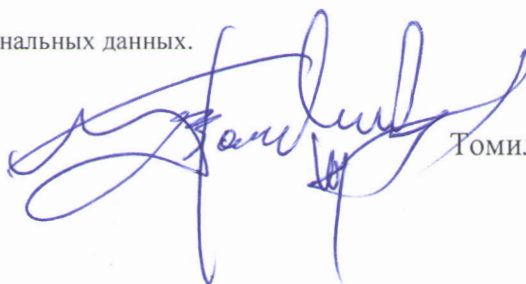
Считаю, что по уровню, актуальности, обоснованности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа «Моделирование неравновесной зарядовой динамики в полупроводниковых системах методом приведенной матрицы плотности» полностью соответствует требованиям, изложенным в пп. 9-14 «Положения 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.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния, Старший научный сотрудник, Лаборатории физики магнитных явлений Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН) – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), г. Красноярск.

Согласен на обработку моих персональных данных.

11 ноября 2025 г.



Томилиן Феликс Николаевич

Адрес официального оппонента

660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
тел.: +7 (950) 978-88-90, e-mail: felixnt@gmail.com

Подпись	<u>Томили́н Ф. Н.</u>	заверяю
Ученый секретарь	<u>Е. Г. М. Г.</u>	
Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (ИФ СО РАН)		
« 11 »	11	20 25 г.

