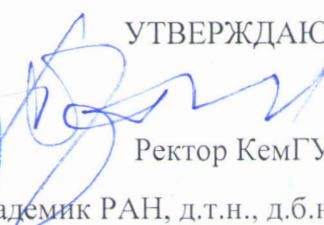




УТВЕРЖДАЮ:

  
Ректор КемГУ,  
академик РАН, д.т.н., д.б.н.

А. Ю. Просеков

« 13 » октября 2025 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Кемеровский государственный университет" 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).

**Актуальность темы исследования.** Тема диссертации посвящена исследованию неадиабатической динамики возбуждённых носителей заряда в полупроводниковых материалах и отвечает важнейшим вызовам современной физики конденсированного состояния и материаловедения. При поглощении фотона с энергией, превышающей ширину запрещённой зоны, в полупроводнике генерируются электронно-дырочные пары, которые в дальнейшем проходят процесс безызлучательной релаксации к краям зоны. В то время как для описания равновесной электронной структуры широко используется адиабатическое приближение, моделирование неравновесных процессов релаксации требует выхода за рамки традиционных подходов и разработки новых теоретических методов — чему и посвящено представленное исследование. Продемонстрирована необходимость создания более точных и физически полных моделей, способных адекватно описывать ультрабыстрые процессы релаксации неравновесных носителей. Полученные в работе результаты имеют не только фундаментальное значение, но и открывают перспективы для практического применения: они могут быть использованы при создании эффективных материалов для солнечной энергетики, оптоэлектронных устройств нового поколения, а также элементов квантовых вычислительных систем и систем хранения информации. Диссертация вносит существенный вклад в развитие теоретической базы, необходимой для проектирования функциональных материалов будущего.

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

**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 РФФИ, отражены в докладах на международных конференциях, а также публикациях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах Web of Science и Scopus.

**Новые значимые результаты.** Впервые проведено моделирование релаксации электронных возбуждений с учетом спиновой поляризации. В V-легированном объемном кристалле анатаза  $\text{TiO}_2$  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  $\text{CsPbBr}_3$  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  $\text{CsPbBr}_3$ . 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, заключающийся 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  $\text{CsPbBr}_3$ , чистых и легированных антицеолитных боратов и легированных структур  $\text{TiO}_2$ . 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 новом понимании влияния особенностей электронной структуры исследуемых объектов на скорость неадиабатической релаксации, радиационной и безызлучательной рекомбинации электронов и дырок, спектров оптического поглощения и фотолюминесценции.

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

**Во введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, приводит информацию о степени разработанности темы исследования, формулирует цели и ставит конкретные задачи работы, обозначает научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, описывает методологию и методы исследования, выдвигает выносимые на защиту положения.

В главе «**Описание неравновесной зарядовой динамики методом матрицы плотности**» приведен краткий обзор теоретических методов, используемых в настоящей работе. В первой части рассмотрены общие принципы моделирования неадиабатической релаксации и приведено описание метода приведенной матрицы плотности в рамках формализма теории Редфилда. Рассмотрены основные используемые приближения, заключающиеся в пренебрежении учетом эффекта памяти у релаксирующей подсистемы и эффектом ее обратного воздействия на термостат. Обсуждается уравнение Редфилда и описан используемый в работе способ его численного решения. Приведены формулы, при помощи которых на основании полученных решений рассчитываются экспериментально измеримые спектры фотолюминесценции. Во второй части приведен краткий обзор современных методов расчетов электронной структуры в рамках теории функционала плотности, которые используются при моделировании для расчетов матричных элементов тензора Редфилда.

В главе «**Влияние легирования на неравновесную зарядовую динамику в  $\text{TiO}_2$** » проведено моделирование экспериментально исследуемой зависимости фотолюминесценции в зависимости от температуры и размера наночастиц рассмотрены три модельных структуры, состоящие из 29, 66 и 220 атомов кремния с пассивированными водородом ненасыщенными поверхностными связями и получено хорошее качественное согласие с экспериментальными данными. Различие между теоретическими и экспериментальными данными в основном обусловлено разницей в размерах исследуемых наночастиц. Проведено моделирование фотолюминесценции наночастицы  $\text{Si}_{38}\text{H}_{42}$  со-легированной примесями  $p$  (Al) и  $n$  (P) типа.

В главе «**Неравновесная зарядовая динамика и фотолюминесценция наночастиц перовскитов  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{CsPbBr}_3$** » проведено сравнение скоростей релаксации электронных возбуждений в наночастице  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  через механизмы генерации множественных экситонов, неадиабатической релаксации, излучательной и безызлучательной рекомбинаций и получена их иерархия. Программный пакет для описания неадиабатической электронной релаксации расширен на случай рассмотрения систем с учетом спин-орбитального взаимодействия. Тестирование проведено на Pr-легированном кристалле  $\beta\text{-NaYF}_4$  и получено хорошее полуколичественное согласие с экспериментальными данными фотолюминесценции. Проведено сравнение скоростей неадиабатической релаксации возбуждений в модельной наночастице  $\text{CsPbBr}_3$  с учетом и без учета вклада спин-орбитального взаимодействия. Показано, что это приводит к ускорению релаксации электронных возбуждений путем вовлечения в процесс переходов с переориентацией спина. Проведено моделирование свойств поляронов в модельной наночастице  $\text{CsPbBr}_3$ . Показана возможность низкоинтенсивной фотолюминесценции в

инфракрасном диапазоне. Отличие в интенсивностях фотолюминисцентного излучения дырочного и электронного поляронов обусловлено особенностями взаимодействия пассивирующих лигандов и поверхностных атомов нанокристалла, а также их колебательными спектрами.

В главе «**Фотолюминесценция боратных антицеолитов**» исследованы спектры оптического поглощения и фотолюминисценции чистых и легированных фторидборатов структуры антицеолита. Путем сравнения расчетных и экспериментальных спектров оптического поглощения, а также относительных энергий дефектных структур установлено, что за изменение окраски кристаллов фторидборатов при вариации содержания фтора несут F-центры в полостях типа антикуб. Дана интерпретация механизмов фотолюминесценции в антицеолитных фторидборатах, легированных ионами меди. ФЛ спектр бората, легированного одновалентной медью, проявляет два максимума, что согласуется с экспериментальными данными. Для Се-легированного кристалла бората и бората с F-центром проведено моделирование спектров фотолюминисценции. Проведенное моделирование позволило однозначно выявить роль F-центров в формировании спектров фотолюминисценции, тогда как точность метода DFT не позволяет сделать это для Се-легированного кристалла бората где допускается двойственное толкование полученных результатов.

В главе «**Влияние дисперсии импульса на время жизни фотовозбужденных электронов в кремниевых нанопроволоках**» рассмотрены особенности электронной структуры кремниевых нанопроволок, обусловленные зависимостью энергии электронов от волнового вектора. Для рассмотрения возможных не прямых переходов при неадиабатической релаксации используемый программный пакет расширен на случай рассмотрения систем с учетом электронных переходов с изменением волнового вектора. При реализации не прямых переходов в кремниевых нанопроволоках горячие электроны охлаждаются быстрее из-за увеличенного числа путей релаксации. Число возможных путей релаксации зависит от плотности электронных состояний вблизи краев запрещенной зоны, что определяет скорость охлаждения горячих электронов в кремниевых нанопроволоках, ориентированных в различных кристаллографических направлениях.

**Научная специальность, которой соответствует диссертация.** По представленным результатам диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.4. – физическая химия (физико-математические науки).

Пункты, которым соответствует работа:

1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик.

5. Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях.

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 сред 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», индексируемых базами Scopus и Web of Science. Результаты исследований по теме диссертации докладывались на 19 международных конференциях, в том числе общих собраниях Азиатского Консорциума Вычислительного Материаловедения (Университет Тохоку, г.Сендай, Япония, заседании рабочей группы Азиатского Консорциума по Вычислительному Материаловедению (Евразийский Национальный Университет, Астана, Казахстан), Международной конференции по функциональным материалам для передовых энергетических проблем (Новосибирск, Россия), Международной конференции по нано науке и нано технологиям (SRM Университет, Ченнай, Индия) Национальных конференция и выставках Американского химического общества.

#### **Замечания по диссертационной работе:**

- 1) В Разделе 2.1 рассмотрено влияние легирования одиночным атомом Ru поверхности (100) и адсорбции кластера  $Ru_{10}$  на поверхности (101)  $TiO_2$  структуры анатаза. Однако не ясно, по каким критериям выбиралась модель поверхности? Почему использовался именно восьмислойный слэб?
- 2) В защищаемом положении № 4 речь идет о поляронах в модельных нано кристаллах. Однако не указано, какие это поляроны. Возможно это экситонные поляроны?
- 3) Какова роль органических катионов и водородных связей в формировании энергетического, оптического и фотолюминесцентного спектров перовскитов?
- 4) Проводилась ли при моделировании количественная оценка вклада квантового конфайнмента (ограничения) в формирование спектров наночастиц (нанокристаллов)? Каковы энергии связи для экситонов и поляронов?
- 5) В чем преимущество метода, который использовал соискатель? Спектры люминесценции можно вычислить, например, в рамках TD-DFT, который реализован в различных программных пакетах. Какую вычислительную стоимость имеет используемый автором алгоритм в сравнение с существующими методами расчетов спектров люминесценции?
- 6) В диссертации указано "Выращенные нанокристаллы имели средний размер 4 нм и люминисцентный квантовый выход в растворе 45-50% сразу после пассивации", "Диаметр модельных SiNC варьируется в диапазоне от 1 нм до 2 нм. Ограничения по размеру модельных структур связаны с вычислительными возможностями и по этой причине диапазон размеров SiNC различен в эксперименте и компьютерном моделировании, в результате чего можно ожидать только качественное согласие между теорией и экспериментом". Автор использует приближение GGA-DFT, которое не очень хорошо

описывает оптические свойства. Другими словами, если бы автор выполнил моделирование нанокристалла с размером 4 нм, то все равно бы не получил количественный результат. Возможно, что автор продемонстрировал для каких-то случаев, что когда размеры реального и модельного кристалла совпадали, то наблюдалось количественное согласие?

- 7) Результаты задачи 2 "Рассчитать компоненты тензора Редфилда и решить уравнения Редфилда для приведенной матрицы плотности и т.д." в выводах вообще никак явно не упоминаются, что приводит к вопросу - зачем была сформулирована Задача 2 диссертации.
- 8) В диссертации указано "Исследования проведены путем численного решения уравнений Редфилда, матричные элементы которого рассчитаны при помощи теории функционала плотности в базисе плоских волн с использованием метода псевдопотенциала." Следует отметить, что сказанное выше по поводу базиса плоских волн и метода псевдопотенциала приводится только в Заключение по работе, что достаточно необычно и странно, так как детали вычислений обычно приводятся в начале описания результатов.
- 9) Формула (Б.5) неверная, так как оператор импульса в базисе плоских волн является диагональным и поэтому в этой формуле вместо двойной суммы должна быть только одна сумма квадратов модулей коэффициентов разложения одночастичной функции, т.е.  $|c_{iG}|^2$ . В работе очень часто говорится о силах осцилляторов, что, таким образом ставит под вопрос корректность ряда приведенных в работе результатов.
- 10) Непонятно, зачем в работе часть информации приведена в форме Приложений? По содержанию эти приложения, вполне могли бы располагаться в Главе 2, где приводится описание методики расчетов. Приложения содержат величины, которые как раз и используются в Главе 2, что могло бы сделать эту главу более содержательной с точки зрения описания и некоторых деталей реализации, о которой часто говорится в тексте.
- 11) В Автореферате и диссертации формулировки 4-го защищаемого положения различаются.
- 12) Структура диссертации в целом соответствует требованиям ВАК, за исключением: во введении диссертации отсутствует обязательные пункты актуальность темы, степень ее разработанности, теоретическую и практическую значимость работы, методология и методы диссертационного исследования, в оглавлении диссертации отсутствует обязательный пункт «Список литературы», в диссертации присутствует «Список таблиц», который не допускается ВАК.

**Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней.** Диссертация Инербаева Талгата Муратовича является законченным научным трудом, выполнена на высоком научном уровне и вносит значительный вклад в развитие методов моделирования неадиабатической зарядовой динамики в полупроводниковых системах и в понимание проходящих при этом процессов, Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Диссертационная работа Инербаева Талгата Муратовича «Моделирование неравновесной зарядовой динамики в полупроводниковых системах методом приведенной матрицы плотности» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 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 заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия (физико-математические науки).

присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия (физико-математические науки).

Диссертация и отзыв обсуждены и одобрены на заседании расширенного семинара кафедр Института фундаментальных наук КемГУ 9 октября 2025 года. Протокол № 1 от 9 октября 2025 года.

Официальный отзыв ведущей организации составил

д.ф.-м.н., профессор,

Первый проректор

Почтовый адрес: 650000, г. Кемерово, ул. Красная, д.6

Телефон: +7 (3842) 58-28-39,

Адрес электронной почты: [zhur@kemsu.ru](mailto:zhur@kemsu.ru)

Организация – место работы: Федеральное государственное бюджетное образовательной учреждение высшего образования "Кемеровский государственный университет"

Должность: первый проректор, заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики

Web-сайт организации: <http://www.kemsu.ru>



Ю.Н. Журавлёв

Подпись Журавлева Ю.Н. заверяю:

секретарь Ученого совета КемГУ, к.х.н.



Е.А. Баннова

**Сведения о ведущей организации:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кемеровский государственный университет".

Адрес: 650000, Кемерово, ул. Красная, 6

Телефон: 8(3842) 58-12-26. Факс: 8(3842) 58-38-85.

E-mail: [rector@kemsu.ru](mailto:rector@kemsu.ru).

Web-сайт организации: <http://www.kemsu.ru>.