

УТВЕРЖДАЮ

И.о. проректора по научной и
исследовательской деятельности
Южного федерального университета,
доктор химических наук



А.В. Метелица

« 19 » сентября 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» на диссертационную работу Мельникова Владлена Владимировича «Структура и спектральные свойства малых молекул и примесных центров молекулярного типа в кристаллических материалах: теория и приложения» по специальности 01.04.02 – Теоретическая физика на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Актуальность темы диссертации

Развитие теоретических подходов к исследованию многоатомных систем разного класса является одним из перспективных направлений современной теоретической физики. Повышенный интерес к данному направлению вызван наличием широкого спектра фундаментальных и прикладных задач, возникающих в сопряженных отраслях науки и техники таких, например, как физика конденсированного состояния, полупроводниковое материаловедение, астрофизика, физика атмосферы, технологии контроля и мониторинга окружающей среды. Среди слабо разработанных проблем этого направления можно выделить ограниченность существующих теоретических подходов к изучению эффектов, обусловленных движением ядер в системах со структурно-нежёсткими атомными конфигурациями. Тема диссертационной работы Мельникова В.В. лежит в рамках решения данной проблемы.

Из всего многообразия многоатомных систем автор выделяет малые молекулы и примесные центры молекулярного типа (молекулы внедрения) – основные объекты исследования диссертационной работы. Последние являются подобием «родственных» молекулярных систем, отчасти демонстрируют свойства, присущие свободным молекулам, несмотря на заметное влияние конденсированной среды. В кристаллических материалах наличие подобных дефектов приводит к возникновению локализованных колебательных и вращательных мод. В таком

контексте принятое автором решение о рассмотрении малых молекул и примесных центров молекулярного типа в кристаллических материалах в рамках единого теоретического подхода представляется закономерным и обоснованным. С учетом того, что объекты внедрения являются неотъемлемой частью дефектной структуры кристалла, которая, как хорошо известно, в значительной степени определяет свойства всего материала, при реализации такого подхода возникает необходимость в разработке обобщенных теоретических моделей, одновременно включающих описание как микроскопических, так и макроскопических составляющих многокомпонентной системы.

Предметной областью диссертационной работы Мельникова В.В. является структура и спектральные свойства вышеупомянутых объектов, теоретические подходы к их определению. Наряду с предложенной концепцией общего подхода в работе построен ряд новых теоретических моделей, реалистично описывающих структуру и поведение молекулярных и дефектосодержащих кристаллических систем различных классов, выявлены закономерности и механизмы формирования спектральных свойств, определены структурно-энергетические особенности их состояний. Принимая во внимание вышесказанное, актуальность диссертационной работы не вызывает сомнений.

Общая характеристика структуры и содержания диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 362 наименований. Работа изложена на 230 страницах, содержит 62 рисунка и 26 таблиц, хорошо оформлена, имеет логически стройную структуру с высоким уровнем систематизации и представления результатов исследования. При достижении цели диссертационной работы автор следовал принципу «от простого к сложному». Сначала им решались задачи для отдельных молекул и кристаллов, затем рассматривались дефектосодержащие кристаллические материалы.

Во *введении* дана общая характеристика диссертационной работы. Обоснована актуальность темы диссертации и ее разработанность. Сформулированы цель, задачи, защищаемые положения. Представлены методология и методы исследования, научная новизна полученных результатов, их достоверность, теоретическая и практическая значимость, личный вклад соискателя. Также приведены сведения об апробации результатов и публикациях автора по теме диссертации.

В *первой главе* приведены результаты анализа основных теоретических положений и методов, необходимых для изучения структуры и свойств многоатомных систем различных классов. Представлен краткий обзор существующих методов исследования электронной структуры. Рассматриваются вопросы построения гамильтониана многоатомной системы, изучения поверхностей потенциальной энергии, решения соответствующих многочастичных уравнений Шредингера, вычисления структуры и спектральных свойств. Комплекс

рассмотренных в данной главе вопросов и проведенный анализ привели автора к формулировке концепции общей методики, позволившей ему реализовать единый подход к определению структуры и спектральных свойств малых молекул и примесных центров молекулярного типа в кристаллических полупроводниковых (диэлектрических) материалах.

Вторая глава посвящена разработке и исследованию квантово-механических моделей трёх- и четырёхатомных нежёстких молекул, позволяющих достоверно описывать их структуру и спектральные свойства. Реализация и верификация новых моделей осуществлялась на примере систем, представляющих фундаментальный и практический интерес – молекул и, при необходимости, их изотопологов HCN, CNN, HO₂, HSOH. Для них проведены расчёты электронной структуры и анализ поверхностей потенциальной энергии, осуществлено построение модельных функций потенциальной энергии и дипольного момента. Представлены результаты вычислений и анализа энергетических состояний, волновых функций, спектральных характеристик. Главным условием успешной реализации проведенных исследований стало адекватное описание структурной нежесткости в разработанных автором квантово-механических моделях. В свою очередь, развитые на данном этапе теоретические модели и методы легли в основу предложенной в первой главе методики.

В *третьей главе* реализовано построение моделей монокристаллических поверхностей и когерентных границ раздела в кристаллических материалах, рассмотрены вопросы исследования структуры и электронных свойств таких систем. Задача изучения взаимодействия атомов с поверхностью диэлектрического (полупроводникового) материала рассмотрена на примере системы α -Al₂O₃. Исследовано влияние адсорбатов, 3d-металлов в ряду от Ti до Cu, на атомную и электронную структуру поверхности оксида алюминия. Построение и изучение теоретических моделей когерентных границ раздела осуществлено в приложении к системе ОЦК-металл/ α -Al₂O₃. Разработка модели межфазной границы кристалл–газ проведена для границы раздела кремний–водород. Представленные в данной главе оригинальные результаты исследований подтверждают адекватность предложенных автором квантово-механических моделей, позволяющих исследовать механизмы таких явлений, как адсорбция и адгезия на микроскопическом уровне. Кроме того, полученные в этой главе результаты являются основой для построения моделей более сложных систем, в частности, водородсодержащих планарных дефектов в полупроводниках, рассмотренных автором в заключительной главе диссертации.

Четвертая глава посвящена развитию подходов к теоретическому исследованию структуры и спектральных свойств примесных центров молекулярного типа в полупроводниковых (диэлектрических) кристаллических материалах. Разработка квантово-механических моделей системы молекула–матрица осуществлена на примере монокристаллического гидрогенизированного кремния. На основе детальных расчётов из первых принципов изучены структурно-

энергетические особенности состояний междоузельного молекулярного водорода в кремнии и механизм его взаимодействия с кристаллом, осуществлена оценка влияния водорода на структуру и спектральные свойства кремния. Проведен анализ возможных механизмов орто-пара-конверсии H_2 в полупроводниках. Представлены результаты исследования вращательных, трансляционных и трансляционно-вращательных состояний молекулярного водорода в кремнии. Полученные в данной главе результаты продемонстрировали хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными, что также является весомым подтверждением адекватности и эффективности предложенных автором теоретических моделей и методов.

Будучи логическим продолжением предшествующих разделов, *пятая глава* рассматривает вопросы развития теоретических методов описания комплексов точечных и планарных дефектов в полупроводниковых (диэлектрических) кристаллических материалах. В качестве базовой модельной системы закономерным и актуальным выбором автора становится кремний. В данной главе осуществлена разработка теоретических моделей дефектной структуры и проведено исследование ее влияния на спектроскопические свойства полупроводника. В частности, представлены результаты исследования взаимодействия междоузельного молекулярного водорода с вакансией кремния и образующихся при этом комплексов, получены оценки ассоциированных с водородом трансляционно-вращательных состояний. Представлены результаты комплексного теоретического исследования нанодисков, – водородсодержащих планарных дефектов в полупроводниках. Выявлены особенности кинетики и структурно-фазовых состояний внедренного молекулярного водорода. Установлены факторы, определяющие температурную зависимость спектроскопических свойств дефектосодержащего материала. Разработанные в этой и предыдущей главах модели и полученные с их помощью оригинальные результаты исследований являются объективным и убедительным подтверждением успешности развитого в диссертационной работе подхода.

В *заключении* представлены наиболее значимые результаты и выводы, полученные автором в диссертации, обозначены перспективы дальнейшей разработки темы.

Научная новизна результатов диссертационной работы

Полученные результаты значимы, отличаются новизной и вносят существенный вклад в развитие современной теоретической физики в области квантовой теории физических явлений в молекулах и кристаллических материалах. Важным достоинством диссертации является комплексность и целостность проделанных работ. К наиболее значимым результатам следует отнести развитый автором подход к теоретической оценке и исследованию структуры и спектральных свойств малых молекул и примесных центров молекулярного типа в кристаллических материалах. Разработанные при этом модели структурно-

нежестких молекул и дефектосодержащих кристаллических систем позволили получить новые решения спектроскопических задач, выявить структурно-энергетические особенности их состояний, установить определяющие их спектральные свойства факторы, получить новые физические представления о влиянии дефектной структуры на свойства материалов.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследований

Результаты диссертации вносят заметный вклад в развитие теоретических методов исследования сложных многоатомных систем. В работе решен ряд ключевых вопросов построения адекватных моделей многокомпонентных систем, прогнозирования и объяснения результатов измерений, выявления механизмов и основных закономерностей наблюдаемых явлений. Полученные результаты представляют интерес для исследователей и разработчиков полупроводниковых материалов, развития методов диагностики и мониторинга различных объектов и сред методами ИК- и КР-спектроскопии. Результаты работы можно рекомендовать к использованию в научных и научно-образовательных учреждениях, ведущих научно-исследовательские работы в области квантовой теории физических явлений в молекулах и кристаллических материалах, теории конденсированного состояния, теоретической молекулярной спектроскопии и спектроскопии твердого тела.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы

Применяемые в диссертации методы и подходы соответствуют поставленным задачам и отвечают современному состоянию исследований в области теоретической физики микроскопических и макроскопических систем. Достоверность полученных результатов обеспечивается корректностью построения математических моделей, контролем их точности и границ применимости, верификацией разработанных алгоритмов и полученных данных численных расчётов, внутренней согласованностью и согласием полученных в диссертации результатов с известными результатами экспериментальных и теоретических исследований, процитированными в диссертации. Корректность теоретических и вычислительных методов исследования, аккуратность и строгость проведенных расчетов, адекватность моделей и полнота физических представлений об объекте исследования свидетельствуют о высокой степени обоснованности научных положений и выводов, сформулированных в диссертационной работе.

Отражение результатов диссертационной работы в публикациях и автореферате

По результатам диссертации опубликовано 22 работы: 21 статья в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ (из них 12 статей в зарубежных научных журналах, входящих в «Web of Science» и «Scopus», и 9 статей в российских научных журналах, переводные версии которых индексируются в «Web of Science» и «Scopus»), 1 статья в сборнике трудов

международной конференции, включенном в библиографическую базу данных цитирования «Web of Science». Помимо этого, результаты диссертации прошли апробацию на авторитетных международных конференциях и симпозиумах.

Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации и достаточно полно отражают результаты исследований.

Соответствие содержания диссертации указанной специальности

По объектам, целям, методам проведенных исследований и содержанию диссертация соответствует формуле, п. 1 – «Теория конденсированного состояния классических и квантовых, макроскопических и микроскопических систем. Изучение различных состояний вещества и физических явлений в них» и п. 4 – «Квантовая теория физических явлений в ядрах, атомах и молекулах» паспорта специальности 01.04.02 – Теоретическая физика.

Замечания по диссертационной работе

1. Автору следовало уделить больше внимания обсуждению границ применимости развитого в работе подхода. Целесообразно было сделать более подробное описание допустимых размеров рассматриваемых систем, структуры и элементного состава полупроводниковых (диэлектрических) материалов, характеристических размеров дефектной структуры.

2. Несмотря на то, что построение теоретических моделей осуществляется как для микроскопических, так и для макроскопических систем, изучение их структуры и свойств реализовано, в основном, на микроуровне. Переход системы из микроскопического состояния в макроскопическое не рассматривается. Интересно было бы оценить возможность применения предложенного в диссертации подхода к исследованию наноразмерных и наноструктурных материалов.

3. В диссертации понятия спектральные (спектроскопические) свойства и спектральные характеристики используются явно как синонимы. В работе речь в основном идет о свойствах (характеристиках) ИК- и КР-спектров рассматриваемых систем, в то время как понятие спектральной характеристики достаточно многозначно. Для большей ясности автору следовало бы конкретизировать значение этих терминов.

Вместе с тем, указанные замечания не снижают научную значимость и общую высокую оценку диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Мельникова Владлена Владимировича «Структура и спектральные свойства малых молекул и примесных центров молекулярного типа в кристаллических материалах: теория и приложения» на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.02 – Теоретическая физика, представляет собой самостоятельную, завершенную

научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему. Полученные в диссертации результаты и выводы являются новыми, принадлежат автору и имеют высокую научную и практическую значимость. Совокупность разработанных автором теоретических положений, моделей и методов можно квалифицировать как научное достижение в области теоретической физики.

Диссертация Мельникова Владлена Владимировича соответствует требованиям пунктов 9-11 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в редакции от 01 октября 2018 года), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.02 – Теоретическая физика.

Диссертация, автореферат и отзыв обсуждены и одобрены на заседании отдела теоретической физики ЮФУ 5 сентября 2019 г., протокол № 1

Отзыв составил

Заведующий отделом теоретической физики
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,
доктор физико-математических наук
(01.04.02 – Теоретическая физика),
профессор

Гуфан Юрий Михайлович

5 сентября 2019 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»
344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, д. 105, корп. 42
+7 (863) 218-40-00; info@sfnedu.ru; http://www.sfnedu.ru

Подпись
удостоверяю



И. А. Бураева
и. о. директора

Илья Суряев

НИИ физики ЮФУ

Исх. № 604/336

от 19.09. 2019 г.