

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Мельникова Владлена Владимировича «Структура и спектральные свойства малых молекул и примесных центров молекулярного типа в кристаллических материалах: теория и приложения», представленную на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук по специальности 01.04.02 – Теоретическая физика

Актуальность темы диссертации В.В. Мельникова не вызывает сомнений, поскольку она посвящена очень важной, представляющей большой фундаментальный и практический интерес проблеме: развитию теоретических методов исследования и описания процессов в многокомпонентных системах, включающих межкомпонентные взаимодействия и трансформации. Решение этой проблемы требует развития общих подходов к определению структуры и физических свойств как исходных составляющих, так и производных комплексов. Следует обратить внимание на высокую востребованность указанных методов и подходов в современном материаловедении, связанным преимущественно с многокомпонентными системами. Особенно это относится к термодинамическим лабильным системам, материалам для хранения и транспортировки водорода и т.п.

В работе рассматриваются системы двух обширных классов – малые молекулы и подобные молекулам дефекты внедрения в полупроводниках (диэлектриках). Последние автор вполне обоснованно называет молекулами внедрения или примесными центрами молекулярного типа. Повышенное внимание уделяется изучению эффектов, связанных с движением ядер, в том числе в системах со структурно-нежёсткими атомными конфигурациями. Теоретическое описание таких квантово-механических систем и, прежде всего, возникающих в них колебательных и вращательных мод имеет принципиальное значение при изучении структуры и спектральных свойств соответствующих газообразных и конденсированных сред, однако, следует заметить, на сегодняшний день является крайне сложной проблемой.

Кроме того, важно отметить физическую схожесть рассматриваемых в работе систем, принадлежащих различным классам, что фактически обуславливает аналогичность экспериментальных подходов к исследованию таких заметно отличающихся по масштабу и структуре объектов, обычно базирующихся на методах спектрального анализа (ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния). При этом структура и спектральные свойства исходных молекулярных и кристаллических систем зачастую используются в качестве реперных при изучении производных дефектосодержащих материалов. В связи с этим возникает вполне

закономерный вывод, что представленные в диссертации результаты исследований отчасти являются следствием удачного решения соискателя о рациональности рассмотрения малых молекул и примесных центров молекулярного типа в кристаллических материалах в рамках общего теоретического подхода. С другой стороны, именно явные отличия структуры и масштабов рассматриваемых систем потребовали от автора осуществления разработки обобщенных многокомпонентных теоретических моделей, учитывающих как свойства кристаллических материалов, так и локальные изменения структуры и механизмов взаимодействия в области точечных дефектов и их комплексов.

Оценка структуры и содержания работы. Диссертационная работа изложена на 230 страницах, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 362 источника.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, описаны методология и методы исследования, представлена научная новизна, достоверность, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена анализу основных теоретических положений и методов, необходимых для описания структуры и физических свойств молекулярных и кристаллических систем. Основной акцент сделан на построении квантово-механических моделей многоатомных систем, включая вопросы вычисления и описания энергии межатомного взаимодействия, решения многочастичных уравнений Шредингера, определения структуры и спектральных свойств. В качестве основного результата проведенного анализа представлена концепция и обозначены основные элементы методики общего подхода к определению структуры и спектральных свойств малых молекул и примесных центров молекулярного типа в кристаллических полупроводниковых (диэлектрических) материалах. Построен и реализован вычислительный алгоритм, включающий в себя семь основных этапов, структурные элементы алгоритма тестированы на известных примерах, включая точно интегрированные и предельные случаи. На этой основе создан программный комплекс ATOMSK, включающий в себя набор теоретических моделей и пакет подпрограмм (модулей), необходимый для реализации расчета и анализа энергетических уровней, волновых функций и физических характеристик исследуемой многоатомной системы. Концепция комплекса изложена в опубликованной статье. На наш взгляд было бы целесообразно на отдельные модули этого комплекса получить государственную регистрацию для закрепления авторского права.

Во второй главе осуществлена разработка теоретических моделей структурно-нежестких трёх- и четырёхатомных молекул, сформированы базовые элементы предложенной автором методики. Развитые модели, подходы и методы были апробированы на ряде актуальных приложений. Для рассмотренных систем проведены расчёты электронной структуры и анализ поверхностей потенциальной энергии, построены аналитические представления матричных элементов операторов потенциальной энергии и дипольного момента. Представлены результаты вычислений и анализа энергетических состояний и волновых функций, выявлены структурно-энергетические особенности состояний, проведены расчеты и исследования спектральных характеристик. Развитые модели молекул и вычислительный аппарат являются основой многофункционального инструментария, необходимого для изучения сложных квантово-механических объектов. Весьма полезны для качественного анализа и возможных экстраполяций аналитические представления результатов вычислений поверхностей потенциальных энергий, дипольных моментов. Здесь фактически речь идет о возможном развитии феноменологического моделирования на базе точных теоретических расчетов.

Третья глава посвящена разработке и исследованию теоретических моделей монокристаллических поверхностей и когерентных границ раздела в кристаллических материалах. На примере монокристаллического корунда исследована трансформация атомной и электронной структуры при формировании границы раздела кристалл–кристалл, на микроскопическом уровне рассмотрены механизмы адсорбции и адгезии. Построение модели межфазной границы кристалл–газ реализовано для границы раздела кремний–водород. Модификация этой модели впоследствии используется автором при исследовании водородсодержащих планарных дефектов в монокристаллическом кремнии.

Четвертая глава посвящена развитию подходов к теоретическому исследованию структуры и спектральных свойств примесных центров молекулярного типа (молекул внедрения) в кристаллических материалах. Разработка квантово-механических моделей системы молекула–матрица реализована в приложении к гидrogenизированному кремнию. Представлены результаты исследования влияния молекулярного водорода на структуру и спектральные свойства материала. Выявлены структурно-энергетические особенности состояний, ассоциированных с междуузельным молекулярным водородом в кремнии. Предложен механизм орто-пара-конверсии водорода в полупроводниках. Важным для дальнейшего развития теории является аналитическое представление потенциальной функции системы H_2-Si , показывающее гибкость развиваемого автором подхода и его потенциальные возможности. Используемая потенциальная функция полностью отражает

свойства симметрии системы, а оцененная погрешность находится в допустимых пределах.

В заключительной, пятой, главе рассмотрены вопросы развития теоретических подходов к описанию комплексов точечных и планарных дефектов в полупроводниковых (диэлектрических) кристаллических материалах, включая разработку необходимых теоретических моделей и методов. Представлены результаты исследования комплекса дефектов, образованного в результате взаимодействия молекулярного водорода с вакансией кремния и возникающих при этом трансляционно-вращательных состояний. Представлены результаты исследования водородсодержащих планарных дефектов в гидрогенизированном монокристаллическом кремнии, так называемых нанодисков. Выявлены особенности кинетики и структурно-фазовых состояний заключенного в них водорода, установлены факторы, определяющие температурную зависимость их спектроскопических свойств. Исследование водородсодержащих планарных дефектов в кремнии выполнялось путем реализации комплексного подхода. Изучаемая система в двух измерениях обладает макроскопическими свойствами, поэтому, наряду с квантово-механическими вычислениями структуры и спектральных свойств расчеты термодинамических и кинетических свойств нанодисков, структурно-фазовых состояний двумерного молекулярного водорода в кремнии выполнялись в рамках классической теории. Сложный характер химической связи в системе учитывается путем представления потенциальной энергии двухчастичными функциями пяти типов. Значения весовых параметров определялись посредством подгонки по методу наименьших квадратов к *ab initio* значениям энергии системы, что показывает возможности сочетания первопринципных и феноменологических подходов.

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

Научная новизна. Полученные в диссертационной работе результаты являются новыми, значимыми и представляют собой несомненный интерес для специалистов в области теоретической физики молекул и конденсированных сред. Прежде всего, следует отметить основательность и системность работы. Заявленный автором единый подход к теоретической оценке и исследованию структуры и спектральных свойств малых молекул и примесных центров молекулярного типа в кристаллических полупроводниковых (диэлектрических) материалах является центральным результатом, позволившим выстроить иерархию оригинальных теоретических моделей и способов их построения от структурно-нежестких молекул до дефектосодержащих кристаллических систем. К наиболее

значимым результатам работы следует также отнести новые решения спектроскопических задач, выявленные структурно-энергетические особенности состояний и спектральные свойства изученных физических систем, механизмы их формирования, новые представления о влиянии дефектной структуры на структуру и свойства материалов.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, высокая. Используемые в работе подходы и методы соответствуют поставленным задачам и отвечают современному состоянию исследований в области теоретической физики микроскопических и макроскопических систем. Автором изучены и критически проанализированы известные достижения в области теоретической и экспериментальной физики молекул и конденсированных сред. Список литературы содержит 362 наименования, в том числе современные работы по исследованию структуры и спектральных свойств дефектов в полупроводниках. Все вычисления и численные расчеты выполнены аккуратно. Представленные в работе результаты корректны и непротиворечивы, прошли необходимую проверку и апробацию, получили правильную физическую интерпретацию. Сделанные в диссертации выводы соответствуют полученным результатам.

Достоверность полученных в диссертации результатов обеспечивается корректностью поставленных задач, аккуратностью и адекватностью построения математических моделей, внутренней согласованностью полученных результатов и их сопоставимостью с известными результатами других исследователей, хорошим согласием с экспериментальными данными. По результатам диссертации опубликована 21 статья в ведущих рецензируемых научных изданиях, 1 – в сборнике трудов престижной конференции. Работы автора были представлены на многих международных мероприятиях и получили признание научного сообщества.

Теоретическая и практическая значимость. Полученные в диссертации результаты вносят заметный вклад в развитие теоретических методов исследования многоатомных систем. Разработанные в работе модели и методы представляют интерес для научных групп, ведущих исследования в области квантовой теории молекул и кристаллических материалов, теории конденсированного состояния. Следует подчеркнуть особую значимость предложенного в работе подхода для изучения влияния точечных дефектов и их комплексов на структуру и спектральные свойства неметаллических кристаллических материалов. Кроме того, нельзя не отметить значительный диапазон научно-технических приложений полученных автором результатов, включающий развитие технологий дистанционного зондирования и диагностики газообразных и конденсированных сред, исследование и разработку функциональных полупроводниковых материалов.

Замечания по диссертационной работе:

1. Толщина водородсодержащего планарного дефекта в кремнии, так называемого нанодиска, рассмотренного в пятой главе, соответствует включению только монослоя молекулярного водорода. При этом нет очевидного запрета на существование подобных дефектов с большей величиной дилатации кристаллической решетки. В этой связи интересно было бы изучить влияние этого размерного параметра на структуру и спектроскопические свойства нанодисков.

2. При рассмотрении кристаллических полупроводниковых материалов базовой модельной системой является кремний. Несмотря на то, что высокая значимость данного материала для науки и техники является очевидной, все же следовало включить в диссертацию обсуждение специфики применения развитого в работе теоретического подхода к исследованию других кристаллических систем.

3. Концепция созданного автором программного комплекса АТОМСК опубликована в журнальной статье. На наш взгляд на отдельные модули этого комплекса было бы целесообразно получить государственную регистрацию для закрепления авторского права.

4. В целом работа написана хорошим языком, однако нет пределов совершенствованию. Так, например, в диссертации и автореферате автор использует такие фразы, как «состояния водорода в кремнии» или «состояние дефекта». Дефектная структура является неотъемлемой частью всей системы, поэтому правильнее было бы говорить о состояниях, ассоциированных (связанных) с дефектом внедрения. В ряде случаев, сравнивая результаты теории и эксперимента автор приводит собственные результаты в см⁻¹, а эксперимента в эВ – следовало бы, хотя бы в скобках, привести в одинаковых единицах и т.п.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки и научной ценности результатов, полученных в диссертации, и скорее свидетельствуют о глубине и масштабности рассмотренной диссертантом проблемы.

Заключение. После изучения предоставленного текста диссертации, автореферата и научных трудов соискателя можно сделать вывод о том, что диссертационная работа Мельникова Владлена Владимировича является самостоятельной, завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне. Актуальность выбранной автором темы исследования, важность поставленных в диссертации задач, новизна и достоверность полученных результатов не вызывают сомнений. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертация написана грамотно, хорошо структурирована, оформлена в полном соответствии с установленными требованиями. Содержание диссертации соответствует специальности 01.04.02 – Теоретическая физика,

в частности 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.

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

Официальный оппонент
Заведующий кафедрой теоретической физики
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Кемеровский государственный университет»
доктор физико-математических наук
(01.04.10 – Физика полупроводников),
профессор

Поплавной Анатолий Степанович

10 сентября 2019 года

650000, г. Кемерово, ул. Красная, 6;
(3842) 58-06-05; popl@kemsu.ru; http://kemsu.ru
(3842) 58-38-85; rector@kemsu.ru

Подпись А.С Поплавного удостоверяю

Учёный секретарь учёного совета КемГУ



 Е.А. Баннова