

ОТЗЫВ

официального оппонента Афонина Андрея Валерьевича на диссертацию Чуклиной Надежды Геннадьевны на тему «Исследование механизмов миграции автолокализованной дырки в кристаллах щелочно-земельных фторидов методом молекулярной динамики» представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 — Физика конденсированного состояния

Изученные в диссертационной работе кристаллы CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и LaF_3 нашли широкое применение в различных технических и медицинских отраслях. Они используются в роли сцинтилляторов для обнаружения ионизирующих частиц и гамма-излучения, а также как материалы для активных сред в лазерах. В области медицины эти кристаллы применяются в качестве сцинтилляционных детекторов в установках позитронно-эмиссионной и однофотонно-эмиссионной компьютерной томографии. Это делает *актуальной* рассматриваемую диссертационную работу.

Цель работы сформулирована автором следующим образом: исследование конфигураций автолокализованной дырки и механизмов её диффузии в выбранном ряду фторидных кристаллов с использованием метода молекулярной динамики. При этом решались следующие *задачи*: определение оптимальных параметров для описания орбитали иона фтора в рамках метода теории функционала плотности в приближении DFT+U; установление равновесных конфигураций автолокализованной дырки в исследуемых кристаллах с помощью квантово-химических расчетов; исследование механизма диффузии автолокализованной дырки при линейно увеличивающемся значении температуры на основе метода молекулярной динамики.

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы.

Во *Введении* автор обосновывает актуальность проводимых в работе исследований, формулирует цели и задачи, а также положения, выносимые на защиту, обозначает научную новизну и практическую значимость полученных результатов.

Первая и вторая глава диссертации представляют собой литературный обзор.

В *первой главе* приводятся результаты исследований автолокализованной дырки и автолокализованного экситона в щелочно-земельных фторидах, а также кристаллах типа LaF_3 . Рассматриваются как свойства исследуемых кристаллов, так и основные сферы их применения, включая их характеристики как сцинтилляторов. Показывается, что электронные возбуждения в ионных кристаллах, такие как дырки и экситоны, играют главную роль в процессах образования и изменения дефектов в рассматриваемых

кристаллах. Указывается, что существующие экспериментальные и теоретические методы исследования не позволяют напрямую наблюдать процессы образования, миграции и трансформации электронных возбуждений, поскольку об этих процессах можно судить лишь косвенным образом, по их конечному результату. Поэтому, полного понимания процесса переноса энергии необходимо знать, как проходит каждая стадия преобразования автолокализованных электронных возбуждений в кристалле.

Вторая глава посвящена описанию теоретических основ методов используемых для квантово-химического описания процессов локализации и локального состояния дырочных и экситонных дефектов в кристалле, а также компьютерного моделирования процессов переноса энергии по кристаллу. В качестве метода, позволяющего описать локальное состояние дефекта, детально описываются преобладающие в настоящее время разновидности теории функционала плотности (DFT), их ограничения и преимущества. Не менее подробно анализируется применение метода молекулярной динамики для моделирования динамики таких процессов как диффузия, преобразование и распад точечных дефектов и электронных возбуждений в кристалле. Показывается, как расчет с использованием метода молекулярной динамики позволяет не только определить реализующиеся конфигурации дефектов и электронных возбуждений, но и построить зависимость вероятности реализации конфигураций дефектов в кристалле или преобразования конфигураций дефектов от температуры и времени. Более того, демонстрируется, что данный метод позволяет получить значение энергии активации для различных типов миграции. Рассматриваются также общие принципы теории переходного состояния, т.е. методика исследования активационных процессов, определения вероятности преодоления активационного барьера и вычисления скорости преодоления потенциального барьера.

В результате анализа литературных данных в главе 2 был выработан и обоснован теоретический подход к решению задач, поставленных в диссертационной работе.

В третьей и четвёртой главах диссертационной работы содержатся основные результаты исследования, проведенного автором диссертации.

Третья глава посвящена процессу калибровки дискретных целочисленных параметров U и J , отражающих кулоновское и обменное взаимодействие, соответственно, при расчётах в рамках метода DFT, а также апробации откалиброванных параметров на модели автолокализованного экситона. Поскольку стандартизированных значений параметров U и J нет, автором самостоятельно проводился подбор и анализ таких значений. В качестве модели для определения параметров U и J был выбран кристалл фторида кальция как наиболее изученный. Калибровка данных параметров проводилась по равновесным

характеристикам дырочного дефекта – равновесному расстоянию между ионами фтора, положению уровня дефекта в запрещённой зоне и энергии активации. Для моделирования использовалась суперъячейка размерности $2 \times 2 \times 2$, состоящая из 96 атомов (64 атома фтора и 32 атома кальция). Поиск параметров U и J производился для двух формулировок использованной версии DFT – версии Дударева и Лихтенштейна. В первой версии учитывается только разность параметров $U - J$, тогда как для второй версии важно точное значение каждого из параметров.

В результате сравнения этих подходов было показано, что формулировка Лихтенштейна предпочтительнее, так как она позволяет проводить более тонкую калибровку. Основным параметром для окончательного выбора конкретных значений $U=11$ и $J=3$ в методе Лихтенштейна явилось наиболее близкое к экспериментальному значение энергии активации. Инвариантность полученных параметров U и J была проверена с помощью расчёта автолокализованного экситона в кристаллах CaF_2 и BaF_2 . В результате моделирования было установлено соответствие полученных конфигураций экситона в кристаллах CaF_2 и BaF_2 конфигурациям, предложенным в литературе. Показано, что значения энергии активации, полученные в результате расчётов, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В *четвёртой главе* приводятся результаты теоретического моделирования динамического поведения дырочного дефекта методом молекулярной динамики в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и LaF_3 . Для моделирования дырочного дефекта в структуре фторидного кристалла суперъячейке сообщался заряд $+1$ и суммарный спин системы $\frac{1}{2}$, однако, чтобы расчётная суперъячейка оставалась электрически нейтральной, использовался однородный компенсирующий зарядовый фон. В результате моделирования диффузии дырочного дефекта показано, что в кристаллах BaF_2 и SrF_2 реализуется переход в промежуточное состояние, характеризующееся выходом одного из ионов фтора в междоузлие при сохранении ковалентной связи с одним из ионов фтора. Промежуточное состояние термодинамически нестабильно и быстро распадается либо путем возвращения в исходное состояние, либо путем переключения ковалентной связи с последующей переориентацией этого дефекта в пространстве. Расчёты показали также, что при переходе в промежуточное состояние происходит смещение положения дырочного энергетического уровня в кристаллах SrF_2 и BaF_2 относительно этого же уровня в стабильной конфигурации дефекта на величину $0.7 - 0.8$ эВ.

Установлено, что в ряду кристаллов от CaF_2 до BaF_2 при возрастании значения постоянной решетки положение энергетического уровня дырочного дефекта

систематически смещается на постоянную величину. Кроме того, с ростом значения постоянной решетки увеличивается величина энергии локализации дефекта.

Данные представленных в диссертации расчетов свидетельствуют, что в трех рассматриваемых кристаллах есть два общих канала диффузии дырочного дефекта – параллельный и с переориентацией в перпендикулярное направление. Кроме того, в кристаллах SrF_2 и BaF_2 , в отличие от CaF_2 , наличие промежуточного состояния приводит к появлению третьего диффузионного канала через квазистационарное состояние, диффузия посредством которого представляет собой двухстадийный процесс, причем двухступенчатый характер третьего диффузионного механизма снижает вероятность его реализации.

В этой же главе описываются результаты теоретического моделирования дырочного локализованного дефекта в кристалле LaF_3 методом молекулярной динамики и рассматриваются различные пути миграции этого дефекта по кристаллу. Установлено, что в этом случае могут осуществляться четыре вероятные конфигурации локализованного дырочного дефекта, поскольку кристалл LaF_3 имеет сложную структуру и состоит из трех неэквивалентных анионных подрешеток. Определены маршруты миграции дырочного дефекта между этими конфигурациями и энергии активации переходов. Показано, что энергетически наиболее выгодная конфигурация локализованного дырочного дефекта является связующим звеном для почти всех типов диффузии этого дефекта в кристалле LaF_3 .

В *заключительной части* диссертационной работы в сжатой и концентрированной форме представлены основные результаты выполненного исследования.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 3 статьи в международных и отечественных журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, и рекомендованных ВАК РФ, а также тезисы 5 докладов на международных и российских конференциях, что свидетельствует о достаточно высоком уровне апробации полученных результатов. На основании анализа текста диссертации и публикаций автора, можно констатировать, что поставленные задачи полностью решены, а цель работы достигнута. Представленные в работе научные положения и выводы четко сформулированы, они являются вполне обоснованными и целиком отражают полученные результаты.

Диссертация хорошо изложена и достаточно легко читается. Публикации и автореферат диссертации полностью отражают основное содержание диссертационной работы.

Полученные Чуклиной Н.Г. результаты могут быть использованы при выполнении научных исследований, проводимых в Институте физики твердого тела РАН, Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН, Институте спектроскопии РАН, Институте

физики КФУ, Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН (обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН), Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Санкт-Петербургском университете ИТМО, Институте физики твёрдого тела Латвийского университета и других организациях, где изучаются характеристики кристаллов, обладающих сцинтилляционными свойствами.

Вместе с тем, к работе имеется ряд замечаний и вопросов, в основном связанных с недостатками в форме представления полученных результатов.

По первой главе:

1) Эта часть литературного обзора не освещает вопрос, какие ещё кристаллы, помимо исследованных в данной работе, широко используются в качестве сцинтилляторов? Каковы их преимущества и недостатки в сравнении с исследованными в данной работе кристаллами?

По второй главе:

2) При прочтении этой части литературного обзора остаётся неясным, используются ли в литературе для моделирования дефектов в кристаллах подходы более высокого уровня, чем DFT? Имеются ввиду подходы с более точным учетом электронной корреляции, такие как теория возмущений Меллера-Плессета или теория связанных кластеров. Используются ли релятивистские подходы при моделировании дефектов в кристалле, что особенно актуально для случая кристаллов солей тяжелых металлов, таких как барий и лантан.

По третьей главе:

3) стр. 52. Непонятно, что значит фраза «значение положения уровня дефекта должно находиться в пределах до 1 эВ»? Очень размытая формулировка. Существуют ли экспериментальные данные, где получено конкретное значение этой величины? Если существует, то его следовало указать в таблице 3.1.

4) стр. 56. Отмечается, что «Основным параметром для окончательного выбора значений U и J является значение энергии барьера, которое наиболее близко к экспериментальным данным». При этом не указывается, чему равно экспериментальное значение барьера ни в тексте, ни в таблице 3.4, где приведены рассчитанные барьеры. Более того, исходя из графика на рисунке 3.1 максимальный рассчитанный барьер визуально составляет около 0.16 эВ, тогда как в таблице это значение не выше 0.14 эВ. На вертикальной оси этого графика, где отложены значения энергии барьера, указана точность до 4-го десятичного знака, а в таблице 3.4 – только до 2-го знака. Поэтому непонятно, чему отвечают эти точные значения энергий барьера на графике?

5) стр. 57. Указанные экспериментальные значения постоянной решетки CaF_2 в таблице 3.5 почти вдвое ниже рассчитанных значений этой величины, которые представлены в таблицах 3.1 – 3.4 (5.5 против 10.7 Å). Как объяснить это несоответствие?

6) стр. 60. Рисунок 3.5. Прямая, аппроксимирующая зависимость числа перескоков между дефектами от обратной температуры, вероятно, получена с помощью метода наименьших квадратов. Почему не приведено уравнение регрессионной зависимости и не показан коэффициент корреляции?

7) стр. 61. Подпись под рисунком 3.6 дублирует таковую для рисунка 3.7.

По четвёртой главе:

8) Стр. 66 и 74. В таблицах 4.1 и 4.3 значения энергий уровня дырки относительно верха валентной зоны и значения энергий локализации дырки указаны с разной степенью точности. В первом случае с точностью до десятых, а втором – до сотых эВ. Непонятно, по какому критерию определялась необходимая точность этих двух энергетических оценок. Более того, в таблице 4.3 значения энергетического уровня дырки для первых трёх конфигураций дефекта, указанные до десятых эВ, совпадают и позиционируются в тексте как одинаковые, но при этом обсуждаются изменения энергий локализации дырки, выраженные в сотых эВ.

Все приведенные выше замечания, несмотря на их многочисленность, носят информационный, либо сугубо технический характер, поэтому не затрагивают существа работы. В целом, диссертационная работа Чуклиной Надежды Геннадьевны представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, вносящую существенный вклад в представления о свойствах сцинтилляционных кристаллов, конфигурациях дефектов в них и возможных маршрутах миграции этих дефектов.

На основании проведенного анализа, можно констатировать, что представленная диссертационная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, а её автор, Чуклина Надежда Геннадьевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

д.х.н., профессор Афонин Андрей Валерьевич

главный научный сотрудник лаборатории неперехватных гетероатомных соединений
ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Адрес: 664033, Иркутск, Фаворского, 1

Телефон: +7(3952) 41-93-46

Электронный адрес: andvalaf@iriioch.irk.ru

02.00.03 - органическая химия

Афонин А.В. 

«01» декабря 2021 г.

Подпись Афонина А.В. заверяю:

Ученый секретарь ИриХ СО РАН

к.х.н.



 Т.Н. Комарова