

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Чуклиной Надежды Геннадьевны «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».

Диссертация Чуклиной Надежды Геннадьевны посвящена исследованию конфигураций автолокализованной дырки и механизмов её диффузии во фторидных кристаллах с различной структурой, методом молекулярной динамики из первых принципов.

Актуальность избранной диссертантом темы не вызывает сомнений, что может быть обусловлено несколькими обстоятельствами. Кристаллы CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и LaF_3 в качестве кристаллов-сцинтилляторов широко используются для обнаружения ионизирующих частиц и гамма-излучения. Например, в физике высоких энергий и медицине, где высокое временное разрешение играет все более важную роль. В медицине данные кристаллы особенно востребованы в позитронно-эмиссионной томографии (PET томография) и однофотонной эмиссионной компьютерной томографии (SPECT томография), где увеличение точности приводит к получению изображений с более высоким отношением сигнал/шум, что позволяет снизить дозу облучения пациента. В экспериментальной физике данные кристаллы также используются в качестве материалов для активных сред в лазерах. Для кристаллов-сцинтилляторов такие характеристики, как радиационная чувствительность и световой выход играют немаловажную роль. Данные характеристики кристаллов напрямую связаны с механизмом переноса энергии в кристалле, а, следовательно, и с процессами миграции электронных возбуждений. Поэтому понимание путей переноса энергии в кристалле имеет не только фундаментальное значение, но и прикладное. Это позволит более эффективно использовать исследуемые

кристаллы в различных областях науки и медицины или даже расширить область их применения. Наиболее изученными фторидными сцинтилляторами являются кристаллы фторида кальция и фторида бария. Однако даже для них механизм переноса энергии в кристалле во многих случаях остается неизученным. А если рассматривать кристаллы с более сложной кристаллической структурой, например, кристалл LaF_3 , то информации о процессе дефектообразования, конфигурациях электронных возбуждений и их миграции по кристаллу ещё меньше. Квантово-химические методы, используемые автором диссертации, позволяют определить конфигурации электронных возбуждений, а метод молекулярной динамики помогает интерпретировать экспериментальные данные, а также пролить свет на особенности процесса преобразования дефекта и механизма миграции электронного возбуждения по кристаллу.

Диссертация Чуклиной Н.Г. четко структурирована, состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников. Общий объём диссертации составляет 91 страниц. Список литературы состоит из 105 наименований.

Во введении обоснованы актуальность темы диссертации и выбор объектов исследования, сформулирована цель и задачи диссертационной работы, приведена научная новизна, научная и практическая значимость, представлены выносимые на защиту положения, показан личный вклад автора и апробация работы с выполненными публикациями, указаны источники финансовой поддержки, а также приведена информация о структуре и объеме диссертации.

В первой главе приводится обзор литературы, посвящённой исследованиям автолокализованной дырки (V_k -центра) и автолокализованного экситона (АЛЭ) в щелочно-земельных фторидах. Из литературного обзора видно, что для лучшего понимания процессов дефектообразования с участием автолокализованных электронных

возбуждений во фторидных кристаллах необходимо комплексное теоретическое исследование геометрии дефектов и механизмов их диффузии по кристаллу.

Во второй главе детально описаны теоретические методы, используемые для исследования автолокализованных электронных возбуждений во фторидных кристаллах. Описаны основные особенности применения метода молекулярной динамики и теории функционала плотности в приближении DFT+U для моделирования активированных процессов. Также рассмотрена концепция переходного состояния и метод поиска траектории перехода между конфигурациями с минимальной энергией. Помимо этого, автором было проведено сравнение с другими подходами для описания автолокализованного состояния в щелочно-галогидных кристаллах. Описаны основные достоинства и недостатки этих подходов и приведено обоснование выбора конкретных методов для исследования в рамках данной работы.

В третьей главе была проведена калибровка параметров расчёта с помощью расчётов автолокализованной дырки в кристалле CaF_2 . Полученные данные хорошо согласуются с экспериментальными данными. В результате теоретического моделирования V_k -центра методом DFT+U в кристалле CaF_2 были подобраны значения параметров U и J в формулировке Лихтенштейна для правильного описания локализованного состояния. Полученные значения параметров U и J в сочетании с обменно-корреляционным функционалом PBEsol в обобщенном градиентном приближении (GGA) позволили получить близкие к экспериментальным данным значения энергии активации. Сочетание данного подхода с методом молекулярной динамики позволило исследовать различные типы процесса диффузии дефекта по кристаллу. Инвариантность полученных параметров была проверена с помощью расчёта автолокализованного экситона в кристаллах CaF_2 и BaF_2 . Полученные в результате расчётов значения энергии барьера, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В четвертой главе приводятся результаты теоретического моделирования автолокализованной дырки и автолокализованного экситона в кристаллах CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и LaF_3 . Полученные данные об электронной и пространственной структуре дефектов находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Автором было показано, что в кристаллах BaF_2 и SrF_2 , в отличие от кристалла CaF_2 , реализуется промежуточное состояние. Данное состояние образуется, когда один из ионов фтора, образующего V_k -центр, переходит в ближайшее междоузлие с сохранением локализованного дырочного состояния. Установлено, что промежуточное состояние не является стабильной конфигурацией V_k -центра и существует короткий промежуток времени (около 100 фс). Наличие дополнительного канала для диффузии и превращений V_k -центра в кристаллах SrF_2 и BaF_2 по сравнению с кристаллом CaF_2 , может объяснить некоторую качественную разницу радиационного дефектообразования между этими кристаллами. Автором также установлена зависимость величины энергии активации от значения постоянной решетки. Получено, что в случае диффузии через промежуточное состояние значение энергии активации уменьшается с увеличением галоген-галогенного расстояния, в отличие от остальных типов диффузии. Для кристалла LaF_3 со структурой тисонита было найдено 4 возможных конфигурации V_k -центра и установлена наиболее энергетически выгодная конфигурация. Было показано, что из-за наибольшего выигрыша в энергии эта конфигурация стала связующим звеном для диффузии и переориентации V_k -центра в кристалле LaF_3 . Методом молекулярной динамики были определены возможные пути диффузии V_k -центра по кристаллу LaF_3 . Автором показано, что отработанный теоретический метод возможно использовать для расчёта автолокализованных электронных возбуждений во фторидных кристаллах с более сложной структурой, чем кубическая.

В резюмирующей части диссертации перечислены основные результаты и выводы.

Результаты проведенных исследований изложены в 4 статьях в международных и российских журналах, приведенные результаты также апробированы участием автора в нескольких научных конференциях. Научные результаты работы являются оригинальными и новыми. Основные положения и результаты диссертации в полной мере отражены в автореферате. Результаты, представленные в работе, получены автором лично и полностью соответствуют критериям актуальности и практической значимости.

Имеется несколько замечаний к данной работе:

- 1) Подпись к рисунку 3.5 является трудно читаемой и понимаемой, а также в тексте для обозначения ионов фтора используются латинские буквы, а на рисунке 3.5 для обозначения ионов фтора используется кириллица.
- 2) Подписи к рисункам 3.5 и 3.6 полностью совпадают, что является ошибкой и затрудняет понимание графика на рисунке 3.6.
- 3) В тексте диссертации не указываются используемые в работе вычислительные ресурсы.
- 4) В тексте несколько раз используется фраза «тисонитовая структура», что, как мне кажется, является жаргонным выражением и корректнее было бы написать «структура тисонита» или «структура типа тисонита».
- 5) Фразу в подписи к рисунку 1.1 «Структура решетки фторидного кристалла, типа CaF_2 », следует исправить на «Структура фторидного кристалла типа CaF_2 » или «Кристаллическая структура типа CaF_2 », т.к. речь идет о кристаллической структуре.

Указанные замечания не оказывают существенного влияния на теоретические и прикладные основы диссертационной работы и не снижают ее общей высокой оценки. Согласованность полученных данных настоящего исследования с имеющимися экспериментальными данными, полученными другими исследователями, демонстрирует достоверность результатов

диссертационной работы. Автором решены поставленные задачи и достигнута обозначенная цель.

Считаю, что диссертационная работа Н.Г. Чуклиной «Исследование механизмов миграции автолокализованной дырки в кристаллах щелочно-земельных фторидов методом молекулярной динамики» отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук и соответствует «Положению о порядке присуждения ученых степеней ВАК Российской Федерации», утвержденному постановлением правительства РФ от 24.09.2013 №842. Диссертация соответствует требованиям пункта 9 вышеупомянутого Приложения, а ее автор Чуikliна Надежда Геннадьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. – «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

кандидат физ.-мат. наук (01.04.07 – физика конденсированного состояния), старший научный сотрудник Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН

Адрес: 660036 г. Красноярск, Академгородок, 50, строение № 38

Телефон: +7(391) 243-26-35

E-mail: mspav@iph.krasn.ru

Павловский Максим Сергеевич

«03» 12 2021 г.

Подпись официального оппонента М.С. Павловского удостоверяю:

Ученый секретарь Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН

К.Ф. - М.М.



О. Злотников