

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 24.2.306.01 НА БАЗЕ
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Иркутский государственный университет»
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета
от «24» декабря 2021 г. № 16

О присуждении Чуклиной Надежде Геннадьевне, гражданке РФ, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация «Исследование механизмов миграции автолокализованной дырки в кристаллах щелочно-земельных фторидов методом молекулярной динамики» по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния принята к защите 12 октября 2021 г., протокол №13, диссертационным советом Д 24.2.306.01 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, д. 20, приказ Рособнадзора о создании диссертационного совета № 1634–894 от 13.07.2007 г.).

Соискатель, Чукина Надежда Геннадьевна, 1993 года рождения. В 2015 году окончила специалитет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет» по специальности «Наноматериалы». В 2018 году окончила обучение в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт геохимии им. А.П. Виноградова» Сибирского отделения Российской академии наук по специальности 25.00.05. – минералогия и кристаллография. Сдала кандидатские экзамены по этой специальности, а также по специальности

01.04.07. – физика конденсированного состояния. Работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории физики монокристаллов в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт геохимии им. А.П. Виноградова» Сибирского отделения Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории физики монокристаллов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт геохимии им. А.П. Виноградова» Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель - кандидат физико-математических наук, Мысовский Андрей Сергеевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт геохимии им. А.П. Виноградова» Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория физики монокристаллов, старший научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Афонин Андрей Валерьевич, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории неперехватываемых гетероатомных соединений федерального государственного бюджетного учреждения науки Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, профессор;

Павловский Максим Сергеевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории кристаллофизики института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ), г. Томск, - в своём положительном заключении, подписанным Лисицыным Виктором Михайловичем, профессором-консультантом

отделения материаловедения Инженерной школы новых производственных технологий, отделение материаловедения, подразделение Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ), доктором физико-математических наук, профессором, и утверждённым Клименовым Василием Александровичем, доктором технических наук, заведующим кафедрой – руководителем отделения на правах кафедры, отделение материаловедения, подразделение Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ), указала, что диссертация представляет собой самостоятельную законченную научно-исследовательскую работу, которая соответствует критериям пункта 9 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор, Чуклина Надежда Геннадьевна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 - физика конденсированного состояния.

В целом, по теме диссертации опубликовано три статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационной работы и в 5 сборниках тезисов докладов. Апробация результатов прошла на 10 международных и российских конференциях научных конференциях. Таким образом материалы, представленные в диссертации исследований и основные положения работы достаточно полно отражены в публикациях, обсуждались в широком кругу специалистов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Chuklina N. Study of hole and exciton autolocalization in a calcium fluoride crystal by means of molecular dynamics from first principles / N. Chuklina, A. Mysovsky // Bulletin of the Russian Academy of Sciences Physics. — 2017. — Vol. 81, — no. 10, — P.1278-1281.

2. Chuklina N. Diffusion of a Self-Trapped Hole in a Barium Fluoride Crystal / N. Chuklina, A. Mysovsky // Bulletin of the Russian Academy of Sciences Physics. — 2019. — Vol. 83, — no. 3, — P.261-264.
3. Chuklina N. Theoretical study of self-trapped hole diffusion in CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 crystals / N. Chuklina, A. Mysovsky // Radiation Measurements. — 2019. — Vol. 128, — P. 106135.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

Официальный оппонент *Афонин Андрей Валерьевич*, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук (ИрИХ СО РАН), профессор.

Замечания: 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 остается неясным, используется ли в литературе для моделирования дефектов в кристаллах подходы более высокого уровня, чем DFT? Имеются в виду подходы с более точным учётом 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 тяжёлых 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 табл. 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 энергии 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 регрессивной зависимости и не показан коэффициент корреляции? 7) стр.61. Подпись под рисунком 3.6 дублирует таковую для рисунка 3.7.

По четвертой граве: 8) Стр. 66 и 74. В таблице 4.1 и 1.3 значения энергий уровня дырки относительно верха валентной зоны и значения энергии 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 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.

Официальный оппонент *Павловский Максим Сергеевич*, кандидат физико-математических наук, Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского

отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН, старший научный сотрудник.

Замечания: 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 идёт о кристаллической структуре.

Ведущая организация – *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»*, г. Томск.

Замечания: 1) В цели, задачах, основных положениях говорится только об автолокализованной дырке. В научной новизне сказано: «Впервые ... методом молекулярной динамики исследованы автолокализованная дырка и экситон в кристаллах...». Но в диссертации ничего об исследованиях экситонов нет. 2) Обнаруженное промежуточное состояние V_k -центра называется нестабильным в отличие от других состояний. Это не так. Если оно есть, значит оно стабильное, но короткоживущее. Иначе и автолокализованный экситон нужно считать нестабильным. Ведь он тоже существует короткое время, хотя и много большее. 3) На стр. 64 в начале: «В главе приведены результаты теоретического моделирования электронных возбуждений...». На самом деле речь идёт только о V_k -центре. 4) Результаты работы докладывались на 10 международных и российских научных

конференциях. Написано, что опубликованы 10 тезисов докладов. В автореферате приведены ссылки только на 5 тезисов. 5) Встречаются в работе неудачные выражения, опечатки. На стр. 26 подпись к разным рисункам 1.14 и 1.15 одинаковые. То же и на стр. 61: к разным рисункам 3.5 и 3.6 подписи одинаковые. На стр.56 совершенно непонятный рисунок. Плоская картинка в трехмерном пространстве. Повторяются ссылки на одну работу: см. 24 и 104, 81 и 83; неполные ссылки на работы 22, 71.

Отзывы на автореферат:

1. *Трофимов Феликс Николаевич*, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики магнитных явлений Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук». Замечаний нет.

2. *Петрушенко Игорь Константинович*, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет» (ФГБОУ ВО ИРНИТУ). Замечаний нет.

3. *Шамирзаев Тимур Сезгирович*, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН. Замечания: В качестве замечания хочу отметить не очень удачную формулировку третьего защищаемого положения, которая не является самодостаточной. Без прочтения текста автореферата невозможно понять, что подразумевается в этом положении под конфигурациями 1, 2, 3 и 4. Это замечание, однако, никоим образом не снижает ценности полученных в работе результатов.

4. Кузовков Владимир Николаевич, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией кинетики самоорганизующихся систем Института физики твердого тела при университете Латвии. Замечаний нет.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается широкой известностью их достижений в области физики конденсированного состояния, наличием публикаций по данному направлению, а также способностью определить научную и практическую значимость диссертационной работы. Официальный оппонент доктор химических наук, Афонин А.В. – известный ученый в области изучения непереходных гетероатомных соединений с помощью методов квантовой химии, имеет статьи, опубликованные в высокорейтинговых российских и зарубежных журналах. Официальный оппонент кандидат физико-математических наук, Павловский М.С. – высококвалифицированный специалист в области квантово-химических расчётов. Его научные работы опубликованы в авторитетных российских и зарубежных изданиях. Ведущая организация – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» – одно из ведущих научно-образовательных учреждений в области создания и исследования свойств функциональных материалов, а доктор физико-математических наук Лисицын В. М. и доктор технических наук Клименов В. А. – высококвалифицированные учёные в области физики конденсированного состояния.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных исследований процессов миграции автолокализованной дырки во фторидных кристаллах **установлено**, что в изученных кристаллах BaF_2 и SrF_2 , наблюдается переход в промежуточное состояние; **показано**, что помимо уже известных механизмов диффузии (180° -прыжки и с реориентацией на 90°), в кристаллах BaF_2 и SrF_2 реализуется дополнительный механизм диффузии V_k -центра для перехода в промежуточное состояние. Полученные в рамках моделирования значения энергии активации диффузии автолокализованной

дырки находятся в согласии с экспериментальными данными. На примере кристаллов BaF_2 и SrF_2 было **продемонстрировано**, что использованная методика квантово-химического расчёта может адекватно описывать автолокализованное состояние во фторидных кристаллах, а также позволяет наблюдать все стадии процесса происходящего с электронным возбуждением, в рассматриваемых кристаллах.

Теоретическая значимость исследования заключается в получении новых сведений о процессах миграции автолокализованной дырки в кристаллах BaF_2 , SrF_2 и LaF_3 ; **обнаружено**, что при рассмотрении ряда кристаллов CaF_2 , BaF_2 и SrF_2 прослеживается зависимость значения энергии активации миграции V_k -центра от галоген-галогенного расстояния в кристаллах; **предложены** четыре возможные конфигурации V_k -центра в кристалле LaF_3 со структурой тисонита. В кристалле существуют три неэквивалентные по симметрии анионных подрешётки F1, F2 и F3. Конфигурации F_{11} и $F_{1/1}$ реализуются в подрешетке F1 между ионами фтора, неразделенными и разделенными плоскостью ионов лантана, соответственно; конфигурация F_{12} образуется между ионами подрешеток F1 и F2, и конфигурация F_{13} образуется между ионами подрешеток F1 и F3. Существование данных конфигураций частично подтверждается данными ЭПР исследования; **показаны** четыре возможных механизма миграции автолокализованной дырки в кристалле LaF_3 : это переходы между $F_{1/1}$ конфигурацией и остальными тремя возможными конфигурациями V_k - центра, а также переход между двумя ближайшими конфигурациями F_{11} . Ввиду наименьшего значения энергии активации, основная миграция V_k – центра осуществляется в рамках подрешётки F1; **обнаружено**, что близкое по геометрии расположение некоторых конфигураций не всегда приводит к прямой диффузии дефекта из одной в другую (например 1-4), а идёт через 2-ую конфигурацию; **показано**, что из-за наибольшего выигрыша в энергии 2-ая конфигурация стала связующим звеном для диффузии и переориентации V_k -центра в кристалле LaF_3 .

Применительно к проблематике диссертации результативно использован набор современных методов квантовохимических расчётов, позволяющих производить моделирование процессов в кристалле при нагреве (метод молекулярной динамики в сочетании с теорией функционала плотности в приближении DFT+U).

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики важны с точки зрения как интерпретации уже имеющихся данных о процессах переноса энергии в ряде фторидных кристаллов, так и получения новых функциональных материалов с заданными свойствами, основой которых могут являться фторидные матрицы с автолокализованными электронными возбуждениями.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что результаты получены с использованием апробированных методов теоретического моделирования; **выводы базируются** на обобщении результатов исследований автолокализованной дырки и механизмов её миграции во фторидных кристаллах; **проведено** сравнение с теоретическими и экспериментальными данными других авторов по рассматриваемой тематике; **использованы** современные методики сбора, обработки и визуализации данных. Выводы, сделанные в диссертации, не противоречат современным научным представлениям

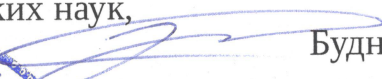
Личный вклад соискателя состоит в совместной с научным руководителем формулировке цели и задач настоящего исследования, а также, основных выводов и положений, выносимых на защиту; проведение квантово-химических расчётов возможных конфигураций V_k -центра, а также механизмов миграции автолокализованной дырки во фторидных кристаллах с различной кристаллической структурой; обработке, систематизации и интерпретации большинства полученных данных; подготовке публикаций по выполненной работе, а также представлении результатов исследований на различных международных и всероссийских научных мероприятиях.

Диссертационный совет пришёл к выводу, что диссертация Чуклиной Н.Г. является законченным научным исследованием, выполненным по актуальной тематике, результаты которого имеют высокую научную и практическую значимость. Работа соответствует специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния и пункту 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. с последующими дополнениями, а также отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

На заседании 24 декабря 2021 г. диссертационный совет принял решение присудить Чуклиной Надежде Геннадьевне учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них 6 докторов по специальности 1.3.8 (01.04.07) – физика конденсированного состояния, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в совет, проголосовали: за – 13, против – 2, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного
совета Д 24.2.306.01,
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник


Буднев Николай Михайлович

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 24.2.306.01,
доктор физико-математических наук,
профессор


Аграфонов Юрий Васильевич

24 декабря 2021 г.