

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО
ТЕЛА И МЕХАНОХИМИИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИХТТМ СО РАН)

ул. Кутателадзе, д. 18, Новосибирск, 630090
Телефон (383) 332-40-02, факс (383) 332-28-47
E-mail: secretary@solid.nsc.ru, <http://www.solid.nsc.ru>
ОКПО 03534021, ОГРН 1025403647972,
ИНН/КПП 5406015261/540801001

22.05.2026 № 15333-62-37

На № _____ от _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИХТТМ СО РАН

чл.-корр. РАН, д.х.н.

Немудрый А.П.

«20» мая 2026 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук на диссертационную работу **Тимофеева Вячеслава Сергеевича** на тему: «**Теоретическое исследование физико-химических свойств соединений X_2NA ($X = Mg, Ca$; $A = F, Cl, Br, I$) со структурой антихалькопирита**», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Актуальность темы работы. Диссертационная работа Тимофеева В.С. посвящена систематическому теоретическому изучению неизвестных на данный момент тройных соединений состава X_2NA ($X = Mg, Ca$; $A = F, Cl, Br, I$) в структуре антихалькопирита. Данные соединения могут оказаться перспективными для фотовольтаики, оптоэлектроники и нелинейной оптики, что делает исследование актуальным как с практической, так и с теоретической точки зрения. Кроме того, работа развивает подход «цифрового материаловедения», в котором трудоёмкий эксперимент предваряется численным моделированием, способным предсказать саму возможность синтеза соединения в искомой структуре и предварительно оценить его важные свойства. Поэтому выбранная автором тема, вне всякого сомнения, является актуаль-

ной, а полученные результаты обладают научной значимостью и интересны для широкого круга специалистов.

Цель диссертационной работы состояла в систематическом теоретическом исследовании физико-химических свойств двух изокатионных рядов тройных алмазоподобных соединений X_2NA ($X = Mg, Ca$; $A = F, Cl, Br, I$) со структурой антихалькопирита, а также в изучении их взаимосвязи с существующими системами методами компьютерного моделирования, основанными на теории функционала плотности. Для её достижения диссертантом был использован комплексный подход, связанный с решением ряда взаимодополняющих задач, включающих:

- определение наличия равновесной геометрии и предварительное исследование свойств изокатионного ряда Be_2NA ($A = F, Cl, Br, I$) как подготовительный этап;
- определение параметров равновесной геометрии для кристаллов X_2NA ($X = Mg, Ca$; $A = F, Cl, Br, I$) с решёткой антихалькопирита и реальных кристаллов со структурой анти- $LiFeO_2$, анализ рядовых зависимостей этих параметров;
- расчёт и анализ зонных спектров, плотностей электронных состояний, тензоров эффективных зарядов и диэлектрической проницаемости, фононных спектров, молярной теплоёмкости, упругих констант, механических и оптических параметров;
- качественный и количественный анализ химической связи с привлечением функций Ванье и функции электронной локализации;
- исследование возможности твердофазного перехода между структурами антихалькопирита и анти- $LiFeO_2$, включая оценку стабильности соединений в обеих структурных модификациях.

В диссертации впервые получены следующие основные научные результаты:

1. Установлено, что для всех кристаллов X_2NA ($X = Mg, Ca$; $A = F, Cl, Br, I$) с решёткой антихалькопирита существует равновесная кристаллическая структура с пространственной группой $I-42d$; определены их структурные параметры и закономерности их изменения в изокатионных и изоанионных рядах.
2. Показано, что все исследованные соединения являются полупроводниками; ширина запрещённой зоны лежит в диапазоне от 1,3 до 2,1 эВ. На основе анализа фононных спектров и упругих констант

впервые выявлено, что соединения Mg_2NA ($\text{A} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) динамически и механически стабильны, тогда как для ряда Ca_2NA зафиксированы мнимые частоты вне точки Г, что указывает на динамическую неустойчивость или необходимость учёта ангармонизма.

3. С помощью максимально локализованных функций Ванье и функции электронной локализации впервые количественно охарактеризована химическая связь: показан преимущественно ионный тип связи со степенью ионности более 77 %, что подтверждено независимым анализом эффективных зарядов и упругих соотношений G/B .

4. Впервые рассчитаны и детально проанализированы фононные спектры, диэлектрические, упругие и оптические свойства (показатели преломления, коэффициенты поглощения, отражательная способность) для всей исследованной серии соединений.

5. Впервые методами NEB и G-SSNEB исследован твердофазный переход антихалькопирит $\rightarrow$ анти- LiFeO_2 для фторнитридов X_2NF ($\text{X} = \text{Mg}, \text{Ca}$), определены энергии активации (2,97 эВ и 2,27 эВ для прямого перехода, 4,38 эВ и 3,58 эВ для обратного) и выявлены промежуточные структурные состояния.

Новизна полученных результатов полностью отображена в выводах.

Рекомендации, изложенные в диссертации для стабилизации целевой структуры антихалькопирита и управления фазовым переходом, подтверждаются результатами выполненных расчётов и могут быть использованы при планировании синтеза: необходимо контролировать температуру, исключая перегрев выше порога активации, минимизировать продолжительность высокотемпературной обработки, рассматривать возможность закалки, а также исследовать влияние легирующих добавок на энергетический барьер перехода.

Научная значимость диссертационной работы Тимофеева В.С. определяется расширением представлений о тройных алмазоподобных соединениях группы $\text{II}_2\text{-V-VII}$ в новой структурной модификации – антихалькопирите. Установленные закономерности изменения ширины запрещённой зоны, упругих и оптических свойств в изокатионных и изоанионных рядах вносят существенный вклад в физическую химию твёрдого тела и кристаллохимию.

Практическая значимость полученных результатов связана с тем, что рассчитанные физико-химические параметры (ширина запрещённой зоны,

показатель преломления, диэлектрические проницаемости, фононные спектры) могут быть использованы для целенаправленного синтеза новых полупроводниковых материалов. В частности, показано, что соединения Mg_2NF и Ca_2NF обладают широкими запрещёнными зонами ($\sim 1,3$ эВ) и высокими показателями преломления, что делает их перспективными для оптоэлектронных приложений. Выполненные оценки энергий активации фазового перехода позволяют прогнозировать условия синтеза, необходимые для стабилизации метастабильной фазы антихалькопирита.

Структура работы. Диссертационная работа изложена на 141 странице машинописного текста, иллюстрирована 40 рисунками и 21 таблицей. Список цитируемой литературы содержит 182 наименования. Работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы.

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту. В **первой главе** представлен анализ литературных данных по тройным нитридгалогенидам составов Mg_2NA и Ca_2NA , а также по истории развития представлений о структурах халькопирита и антихалькопирита; особое место уделено первичному исследованию изокатионного ряда Be_2NA . Во **второй главе** подробно описаны используемые теоретические методы: теория функционала плотности (DFT), псевдопотенциалы, метод максимально локализованных функций Ванье, функция электронной локализации, первопринципная динамика решётки и метод проталкивания эластичной ленты (NEB). В **третьей главе** изложены основные результаты DFT-исследования кристаллической структуры, электронных, колебательных, диэлектрических, упругих и оптических свойств двух изокатионных рядов X_2NA в структуре антихалькопирита, а также приведен детальный анализ химической связи в данных соединениях. **Четвёртая глава** посвящена взаимосвязи структур антихалькопирита и анти- LiFeO_2 : описаны результаты численных экспериментов по оптимизации структуры анти- LiFeO_2 для всего ряда, исследования динамики решётки, моделирования твердофазного перехода для стабильных фторнитридов Mg_2NF и Ca_2NF . В **заключении** подведены итоги и сформулированы перспективы дальнейшей разработки темы.

Основные результаты диссертации представлены в 4 статьях в профильных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, а также обсуж-

дены научной общественностью, что нашло отражение в 6 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Тема диссертации соответствует заявленной специальности 1.4.4. «Физическая химия», включая пункты 5, 11 и 12 её паспорта.

Диссертационная работа и автореферат хорошо оформлены с точки зрения качества представления иллюстративных материалов. Весь графический материал чёткий, легко читается и воспринимается. Во всей диссертации и автореферате выдержано единообразие в оформлении, в размерностях величин, в условных сокращениях и обозначениях. Текст написан грамотно, автор ясно и доступно излагает идеи, заключения и выводы. Значимых недостатков в оформлении работы не обнаружено.

Рекомендации по использованию результатов и выводов

Результаты диссертационной работы имеют несомненный практический интерес для коллективов, работающих в области теоретического материаловедения, квантово-химического моделирования и синтеза новых полупроводниковых материалов, в частности для Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН, Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, а также для научных групп, занимающихся поиском и характеристикой новых алмазоподобных полупроводников и прогнозированием их свойств.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли **следующие вопросы и замечания:**

1. В разделе 3.3 при описании электронной структуры автором отмечено, что для кристаллов Ca_2NA ($\text{A} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) фононные спектры содержат мнимые частоты вне точки Г. Однако интерпретация этого факта (динамическая нестабильность vs. ангармонические эффекты) остаётся дискуссионной. Желательно было бы провести хотя бы оценочный расчёт с учётом ангармонизма или сослаться на известные работы по аналогичным системам.

2. В таблицах 10 и 11 при анализе степени ионности с помощью МЛФВ автор использует параметр β , но не приводит подробного обоснования выбора метода Абу-Фарсаха–Ктейша для данного класса

соединений. Уточнение границ применимости метода усилило бы убедительность количественных выводов. Возможно, автору следовало бы применить параллельно иные методы оценки эффективных зарядов ионов, например анализ по Бейдеру.

3. В главе 4 при исследовании фазового перехода антихалькопирит $\rightarrow$ анти- LiFeO_2 методом NEB не указаны значения упругой константы пружин (k) и количество промежуточных изображений, что затрудняет воспроизводимость расчётов. Рекомендовалось бы добавить эти параметры в описание методики. Кроме того, при моделировании этого перехода были получены промежуточные минимумы энергии, соответствующие промежуточным фазам. Более подробное исследование энергии и структуры этих фаз дало бы дополнительную информацию о возможных стабильных структурных модификациях исследуемых соединений.

4. В работе отсутствует сравнение полученных значений ширины запрещённой зоны с результатами более точных методов (например, GW-приближения или гибридных функционалов). Хотя автор упоминает проблему занижения E_g в DFT, небольшое обсуждение возможного диапазона поправок для исследуемых соединений было бы полезным.

Указанные вопросы и замечания носят дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Заключение.

Диссертационная работа Тимофеева Вячеслава Сергеевича «Теоретическое исследование физико-химических свойств соединений X_2NA ($\text{X} = \text{Mg}, \text{Ca}$; $\text{A} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) со структурой антихалькопирита», представленная на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук, является завершённой научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне. По актуальности, научной новизне, объёму проработанности данных, теоретической и практической значимости диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9–14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (с изменениями и дополнениями), а её автор, Тимофеев Вячеслав Сергеевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Диссертационная работа и отзыв были обсуждены на заседании общепланового семинара Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, протокол № 2026-007 от «22» апреля 2026 г.

Отзыв составил: кандидат химических наук (02.00.21. Химия твердого тела) Гайнутдинов Игорь Имильевич, старший научный сотрудник группы 12 "Теоретической и вычислительной химии твердого тела" Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Старший научный сотрудник
Группы "Теоретической и вычислительной химии твердого тела"
ИХТТМ СО РАН

с.н.с., к.х.н.

(02.00.21. Химия твердого тела) _____ / Гайнутдинов И.И. /

«20» мая 2026 г.

Подпись Гайнутдинова И.И. подтверждаю

Ученый секретарь

ИХТТМ СО РАН

д.х.н.



_____ /Шахтшнейдер Т.П./