

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора физико-математических наук Гребенникова Владимира Иосифовича
на диссертационную работу САРЫЧЕВА Максима Николаевича
«Исследование динамики ян-теллеровских комплексов в кристаллах методами
физической акустики», представленную на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного
состояния

Эффект Яна-Теллера (ЯТ) – снятие орбитального вырождения энергии атомов за счет понижения симметрии окружения центра. Оптические спектры измеряют разность энергий ЯТ состояний, магнитный резонанс показывает изменение симметрии окружения. В данной диссертации исследуется косвенное, но не менее замечательное проявление этого эффекта: влияние перестройки на скорость и затухание ультразвука. Орбитальное расщепление приводит к изменению межатомных расстояний вблизи ЯТ центров, меняются упругие модули и скорость звука. Взаимодействие между основным и низкоэнергетическими возбужденными состояниями порождает затухание звуковых мод. при довольно низких температурах в несколько десятков кельвинов. Важной отличительной особенностью работы является изучение ЯТ перестройки орбитальных электронных состояний в магнитном поле. Орбитальное движение электронов порождает магнитные моменты, которые прямо взаимодействуют с магнитным полем. Энергия этого взаимодействия очень мала – несколько кельвинов, тем не менее, появляется магнитоупругость, которая влияет на характеристики звука в веществе.

Актуальность темы исследования

Эффект Яна-Теллера оказывает существенное влияние на структуру и физические свойства многоатомных систем (молекул и кристаллов) при наличии орбитального вырождения. Его рассматривают в ходе исследований мультиферроиков, фуллеренов, магнетиков, материалов с высокотемпературной сверхпроводимостью, перовскитов, двухслойных графенов и других систем. В твердых телах эффект Яна-Теллера может проявляться в двух вариантах: в виде кооперативного эффекта, где ян-теллеровские центры образуют кристаллическую решетку, или наблюдаться в системе невзаимодействующих между собой ЯТ комплексов, образованных вакансиями или примесями малой концентрации. В последнем случае чаще всего изучаются и находят применение кристаллы с замещением катионов 3d ионами. Исследование легированных кристаллов в основном ведутся методами оптической спектроскопии или электронного парамагнитного резонанса.

Ультразвуковые исследования в диапазоне частот порядка 100 МГц и выше выполняются на единичных оригинальных установках, в связи с чем таких работ значительно меньше. В то же время они позволяют получать информацию об исследуемых объектах, недоступную для других методов. В данной работе были использованы и развиты методы, которые позволяют на основе данных ультразвуковых экспериментов определять симметричные свойства адиабатического потенциала ян-теллеровских комплексов, константы вибронной связи, а также исследовать динамические свойства ян-теллеровских комплексов: времена релаксации и определяющие их механизмы релаксации. Таким образом, развитие методов ультразвуковых исследований и получение новой информации о строении и энергетической структуре ян-теллеровских комплексов в легированных кристаллах является актуальной областью для исследований.

Научная новизна полученных в диссертационной работе результатов состоит в экспериментальном наблюдении целого ряда свойств ян-теллеровских комплексов в кристаллах. В частности, обнаружении магнитоупругости ян-теллеровской подсистемы в матрице кристалла, не обладающего магнитным упорядочением; определении зависимости времени релаксации от внешнего магнитного поля; установлении механизмов релаксации; установлении поглощения ультразвука при нулевой температуре, обусловленного ян-теллеровской подсистемой.

Теоретическая значимость заключается в получении выражений для изотермического, а также изотермического-магнитостатического вкладов кубических и тетраэдрических комплексов в модули упругости кубических и гексагональных кристаллов, установление типа задачи эффекта Яна-Теллера для кристаллов $A^{II}B^{VI}:Cr^{2+}$.

Практическая значимость состоит в разработке методики определения параметров адиабатического потенциала ян-теллеровских комплексов, возможности определения концентрации примесных ян-теллеровских ионов при известных параметрах адиабатического потенциала.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Общий объем работы

составляет 109 страниц, включая 37 рисунков, 9 таблиц, список литературы из 82 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, показана степень разработанности, сформулированы цель и задачи работы; приведены объекты исследования, а также защищаемые положения, представляющие основные научные результаты; показана их новизна теоретическая и практическая значимость; показаны методология и методы исследования; доказана достоверность полученных результатов; отмечены личный вклад автора, сведения о публикациях и апробации результатов.

В первой главе приводится обзор по методам исследования эффекта Яна-Теллера, изложена его теория в молекулярной модели для примесных кристаллов, описаны методы их исследования средствами физической акустики. Показано общее состояние научных исследований в данной тематике перед началом выполнения диссертационной работы и сформулированы цели задачи данной работы.

Во второй главе приводится информация об объектах исследования, их кристаллической структуре, параметрах решетки, концентрации ЯТ ионов и методах их аттестации. Это легированные монокристаллы $A^{II}B^{VI}:3d^{2+}$ в кубической и в гексагональной фазах; кубические легированные монокристаллы флюорита $A^{II}B_2^{VII}:3d^2$ и сложный монокристалл $A^{II}B_{12}C_{19} - BaFe_{12}O_{19}:Ti^{4+}$. Также описываются применяемые в работе экспериментальные установки и значения использованных диапазонов частот, температур и магнитных полей.

В третьей главе получены выражения для изотермического вклада ян-теллеровской подсистемы в модули упругости кубических и гексагональных кристаллов. Предложена методика, основанная на расчете длин ребер и пространственных диагоналей куба, вызванных деформациями различного типа, с помощью которой можно вычислить изотермические вклады в модули упругости для кубических, тетраэдрических и орторомбических комплексов в кристаллах другой симметрии.

Четвертая глава посвящена описанию методики исследования механизмов релаксации на примере кристаллов $CaF_2:Cr^{2+}$ и $CaF_2:Ni^{2+}$. Продемонстрирован метод вычисления времени релаксации по данным поглощения и скорости ультразвуковой волны в широком диапазоне температур. Фоновые вклады в скорость и поглощение волн учтены двумя методами: путем сравнения с нелегированным кристаллом и с

помощью аппроксимации кривых при низких и высоких температурах. Показано, что полученные температурные зависимости времени релаксации моделируется с использованием трех механизмов релаксации: термической активации, туннельного и двухфононного механизмов.

В пятой главе исследуется влияние магнитного поля и температуры на ян-теллеровскую подсистему на примере кристаллов кубического ZnSe:Cr^{2+} и гексагонального CdSe:Cr^{2+} в температурном интервале 1.3-30 К и во внешних магнитных полях до 17 Т. Доказано, что аномалии упругих модулей в данных кристаллах обусловлены эффектом Яна-Теллера и имеют релаксационную природу. Обнаружено влияние магнитного поля на релаксацию в обоих кристаллах, рассчитан вклад ян-теллеровской подсистемы в упругие модули, что позволило представить время релаксации в магнитном поле как сумму от термического и магнитного вкладов в скорость релаксации.

В шестой главе рассматриваются результаты исследования бариевого М-гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, легированного ионами Ti^{4+} . Этот сложный материал с гексагональной решеткой интересен тем, что ионы железа в нем находятся в пяти позициях по отношению окружения кислородом и имеют зарядовое состояние Fe^{3+} . Этот ион не является ян-теллеровским. Однако при легировании кристалла ионами Ti^{4+} , который замещает некоторые ионы Fe^{3+} , образуются ЯТ центры Fe^{2+} . На основании ультразвуковых исследований была построена температурная зависимость времени релаксации системы ЯТ комплексов и определены механизмы релаксации. Установлена зависимость поглощения ультразвуковой волны от магнитного поля.

В ЗаклЮчении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Защищаемые положения сформулированы лаконично и четко, имеет всю необходимую доказательную базу и подтверждаются экспериментальными результатами.

Замечания по диссертационной работе

1. Стр. 3 Автореферата. «С точки зрения фундаментальных исследований особый интерес представляют кристаллы с малой концентрацией примесей, когда они могут

рассматриваться как невзаимодействующие между собой дефекты, а их описание требует квантово-механического подхода».

На самом деле в диссертации действие примесных ян-теллеровских атомов на скорость и затухание ультразвука вполне успешно интерпретируется в рамках феноменологического подхода. С использованием термодинамического потенциала выведены уравнения для компонент тензора модуля упругости, мнимая часть которого задается простейшей моделью. Она просто равна действительной части, умноженной на частоту колебаний и время релаксации.

2. Стр. 6. «Целью работы является исследование параметров нижнего листа АП ЯТ комплексов»

Понятие адиабатического потенциала, в общем, интуитивно понятно, но что такое его нижний лист (верхний и прочие листы) читателю не сообщается. Все-таки, цель работы должна быть понятна каждому, поэтому используемые термины следует пояснять до их использования. Впрочем, последующие пункты введения изложены вполне доходчиво.

3. В работе изучен достаточно широкий круг ЯТ систем и можно бы было попытаться дать ответы на общие вопросы. Например, ЭЯТ изменяет скорость звука во всем интервале частот или только в более или менее определенном, чем определяется диапазон? Какова характерная область частот, в которой усиливается затухание звука за счет снятия орбитального вырождения. И, наконец, каков процент изменения звуковых характеристик (с учетом концентрации примесей)?

4. Отмечая полное соответствие автореферата тексту диссертации, замечу, идентичность основных формул для времени релаксации (12) и 13 (Автореферат, стр. 16) в автореферате и основном тексте. Но формула (13), по-видимому, написана с ошибкой. Во всяком случае, она противоречит определению температуры T_1 , согласно которому время релаксации должно быть обратной частоте, (а по (13) получаем нуль).

5. Четыре из пяти Положений, выносимых на защиту, содержат тезис о влиянии магнитного поля на ЯТ переходы, в то время как магнетизм описывается только в двух

главах из шести. Конечно, ЯТ магнитоупругость является «изюминкой» диссертации, но не следует игнорировать и результаты, полученные без магнитного поля.

6. Провозглашено создание автором новой экспериментальной установки. Но это достижение почему-то явно недостаточно описано в тексте и совсем не отражено в результатах диссертации.

Претензии к тексту диссертации весьма существенны, однако, не отменяют ее основных результатов.

Внимательное чтение диссертации убеждает, что выводы, сделанные автором, и формулировка основных положений, выносимых на защиту, верны и не вызывают возражений. Наиболее значительные результаты диссертации выше подробно проанализированы и им уже дана весьма высокая оценка. Диссертация представляет цельное исследование, содержит четкие формулировки цели работы и соответствующие им выводы.

Новизна исследования характеризуется выбором темы, оригинальностью подхода к обработке экспериментальных данных. Достоверность результатов обеспечивается использованием лучших экспериментальных методик, и единым подходом к описанию распространения ультразвука в большом количестве ЯТ соединений.

В целом можно утверждать, что диссертация Сарычева Максима Николаевича выполнена на весьма актуальную тему и на высоком научном уровне. В диссертации решена задача, имеющая существенное значение для физики конденсированного состояния, которую можно сформулировать как создание метода получения количественных характеристик локальной атомной структуры, возникающей при переходах Яна-Теллера, в том числе, в магнитном поле, на основе измерения скорости и поглощения ультразвука.

Включенные в диссертацию материалы получили своевременное и достаточное отражение в научной печати и докладах на конференциях. Они известны научной общественности, цитируются и обсуждаются.

Заключение

Диссертационная работа М.Н. Сарычева «Исследование динамик ян-теллеровских комплексов в кристаллах методами физической акустики», является законченным в

рамках поставленных задач научным исследованием. Диссертационная работа актуальна, отличается новизной и содержит фундаментальные и практически значимые результаты. Основные результаты были опубликованы в виде 8 статей в авторитетных научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и индексируемых Web of Science и/или Scopus, одной главе в коллективной монографии, а также 19 публикаций в сборниках трудов и тезисов докладов всероссийских и международных конференций. Материал изложен в достаточной степени подробно, представленные результаты обоснованы.

Диссертационная работа Сарычева Максима Николаевича «Исследование динамики ян-теллеровских комплексов в кристаллах методами физической акустики» соответствует паспорту специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния по физико-математической отрасли наук и требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к диссертантам на соискание ученой степени кандидата наук. Представляемая диссертационная работа является завершенным квалификационным научным исследованием, актуальна, обладает научной новизной и практической значимостью, а ее автор Сарычев Максим Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории теоретической физики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук

Гребенников Владимир Иосифович



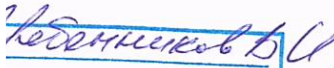
30 мая 2023 г.

Почтовый адрес: 620219, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук

E-mail: vgrebennikov@list.ru

Тел: +7 912 6070040




Зетарь ИФМ Уро РАН
И.Ю. Арапова
30 мая 2023 г.