

## **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

доктора физико-математических наук

Дричко Ирины Львовны

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

### **1. Актуальность темы исследования**

Очень быстрое развитие техники в настоящее время требует создания все большего разнообразия материалов. Большой интерес вызывают, в частности, и легированные кристаллы, которые широко применяются в оптоэлектронике, спинтронике и вычислительной технике. Интерес к ним поддерживается и после открытий высокотемпературной проводимости и гигантского магнетосопротивления. Естественно, что применение этих материалов в технике обуславливает интерес к изучению их фундаментальных свойств.

Кристаллы с малой концентрацией искусственно введенных примесей представляют самостоятельный интерес, поскольку, в силу больших расстояний между примесными ионами, они являются системой невзаимодействующих между собой объектов микроскопических размеров, а значит, обладающих квантово-механическими свойствами. Если основное состояние примесного иона в кристалле орбитально вырождено, то наблюдается эффект Яна-Теллера (ЭЯТ). Снятие орбитального вырождения за счет ЭЯТ приводит к локальным искажениям окружения иона, тем самым превращая объект исследования в комплекс, имеющий сложную систему энергетических уровней.

Примесные ян-теллеровские (ЯТ) кристаллы традиционно изучаются оптическими и магниторезонансными методами. Первые дают возможность определить энергии переходов между основным и возбужденными состояниями, а вторые – симметрию окружения ЯТ иона. Методы физической акустики открыли новые возможности изучения основного состояния ЯТ комплексов: выявление симметричных свойств экстремумов адиабатического потенциала (АП), определение значений констант вибронной связи, энергий ЯТ-стабилизации и координат экстремумов АП и т.п.

В работах Стуржа и др. 1965-68 г.г. была установлена релаксационная природа аномалий поглощения и дисперсии ультразвука, связанных с проявлением ЭЯТ, и предложены механизмы релаксации системы ЯТ- комплексов.

Исследование в работе кристаллов, разной симметрии, легированных различными примесями (в том числе и магнитными), а также использование методов физической акустики делают работу безусловно актуальной.

## **2. Научная новизна диссертационной работы, её теоретическая и практическая значимость для дальнейшего развития науки**

Научная новизна полученных в диссертационной работе результатов состоит в экспериментальном обнаружении целого ряда свойств ЯТ комплексов в кристаллах. В частности, в обнаружении магнитоупругости ЯТ подсистемы в матрице кристалла, не обладающего магнитным упорядочением; в определении зависимости времени релаксации от внешнего магнитного поля; в установление механизмов релаксации; в возможности формирования подрешетки ЯТ центров в магнитоупорядоченных кристаллах и в установлении факта наличия поглощения ультразвука, обусловленного ЯТ подсистемой, даже в пределе нулевой температуры.

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 ЭЯТ для кристаллов  $A^{IV}B^{VI}:Cr^{2+}$ .

Практическая значимость состоит в разработке методики определения параметров АП ЯТ комплексов, а именно, определения симметричных свойств экстремумов АП, величин минимумов и седловых точек; определении этих параметров для комплексов  $Fe^{2+}O_4$  в кристалле  $BaFe_{12-x}O_{19}:Ti^{4+}$  и  $Cr^{2+}Se_4$  в  $CdSe:Cr^{2+}$ .

## **3. 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; методология и методы исследования, достоверность полученных результатов, отмечены количество публикаций и личный вклад автора, а также апробация результатов.

В первой главе приводится литературный обзор, состоящий из описания истории исследований ЭЯТ, основы его теории, молекулярной модели, применимой к примесным кристаллам, методам их исследования средствами физической кинетики и состоянием вопроса к началу выполнения диссертационной работы. В конце главы приведены краткие выводы.

Во второй главе приводится информация об объектах исследования, их кристаллическая структура, параметры решетки и концентрация ЯТ ионов: это монокристаллы  $A^{II}B^{VI}:3d^{2+}-ZnSe:Cr^{2+}$  кубической и  $CdSe:Cr^{2+}$  в гексагональной фазах; кубические монокристаллы  $A^{II}B_2^{VII}:3d^{2+}-CaF_2:Cr^{2+}$  и  $CaF_2:Ni^{2+}$  и сложный монокристалл  $A^{II}B_{12}C_{19}-BaFe_{12}O_{19}:Ti^{4+}$  со структурой, изоморфной минералу магнетоплюмбиту. В этой же главе описываются экспериментальные установки, приводятся их блок-схемы. На одной из установок измерения могли производиться до  $T=1.3$  К в магнитных полях до 6 Т, а на другой от 1.3 до 200 К и в магнитных полях до 17 Т. В конце главы приводятся краткие выводы.

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. В конце главы приводятся краткие выводы

В четвертой главе: поскольку в ранних работах было установлено, что характер поглощения ультразвука, обусловленного влиянием ЯТ подсистемы, является релаксационным, то возникла задача определения не только абсолютной величины времени релаксации, но и механизмов релаксации. В этой главе приводится методика исследования механизмов релаксации на примере кристаллов  $CaF_2:Cr^{2+}$  и  $CaF_2:Ni^{2+}$ . Были исследованы температурные зависимости действительных и мнимых компонент модуля упругости  $c_L = c_{44} + (c_{11} + c_{12})/2$  в широком интервале температур (4-120) К. Чтобы определить ЯТ вклад в упругие постоянные автор проводил измерение этих компонент и на нелегированном кристалле  $CaF_2$ , полагая, что измеряемые величины упругого модуля складываются из величины, характеризующих кристалл в целом и ЯТ добавки. В

результате были определены параметры, характеризующие времена, обусловленные различными механизмами релаксации, их температурные зависимости для обоих кристаллов и показано, что эта зависимость хорошо моделируется с использованием трех механизмов релаксации: термической активации, туннельного и двух фононного механизмов.

В пятой главе исследуется влияние магнитного поля и температуры на ЯТ подсистему на примере кристаллов  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$  (кубический) и  $\text{CdSe:Cr}^{2+}$  (гексагональный). Измерения проводились в температурном интервале (1.3-30) К и во внешних магнитных полях до 17 Т.

В кристаллах  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$  было **впервые** установлено, что действительные и мнимые компоненты модуля упругости, соответствующего тетрагональной моде  $c_E = (c_{11} - c_{12})/2$ , зависят от магнитного поля и аномалии, обусловленные ЭЯТ, имеют релаксационную природу. Анализ экспериментальных зависимостей этой моды от температуры и магнитного поля дал возможность определить зависимость времени релаксации от магнитного поля в предположении двух независимых вкладов в скорость релаксации: термического и магнитного.

В шестой главе рассматриваются результаты исследования бариевого М-гексаферрита  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , легированного ионами  $\text{Ti}^{4+}$ . 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  $\text{Fe}^{3+}$ . Этот ион не является ян-теллеровским. Однако при легировании кристалла ионами  $\text{Ti}^{4+}$ , который замещает некоторые ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , образуются ЯТ центры  $\text{Fe}^{2+}$ . На основании ультразвуковых исследований была построена температурная зависимость времени релаксации системы ЯТ комплексов и определены механизмы релаксации. Приведены зависимости поглощения ультразвуковой волны от магнитного поля.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

#### Первое защищаемое положение:

Система ЯТ комплексов в матрице немагнитного кристалла (на примере кристаллов  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$  и  $\text{CdSe:Cr}^{2+}$ ) обладает магнитоупругостью: комплексные модули упругости зависят от приложенного магнитного поля.

Защищаемое положение сформулировано лаконично и четко. Имеет всю необходимую доказательную базу.

#### Второе защищаемое положение:

Магнитное поле в общем случае меняет адиабатический потенциал ЯТ комплексов. В кристалле  $\text{ZnSe:Cr}^{2+}$ , ориентация вектора магнитной индукции вдоль оси симметрии четвертого порядка приводит к одиночному глобальному минимуму (синглетному основному состоянию), а при ориентации вдоль оси симметрии второго симметрии порядка – к двум эквивалентным минимумам (двукратно вырожденному), что влияет на высокополевую асимптотику динамических модулей упругости.

Положение основано на экспериментальных результатах и является их непротиворечивой интерпретацией.

#### Третье защищаемое положение:

Время релаксации ЯТ подсистемы зависит от магнитного поля, и эта зависимость экспериментально определена для системы комплексов  $\text{Cr}^{2+}\text{Se}^4$  в матрице  $\text{ZnSe}$ .

Третье защищаемое положение полностью подтверждается экспериментальными результатами. Сформировано четко и не вызывает сомнений.

#### Четвертое защищаемое положение:

В легированных кристаллах с несколькими магнитными подрешетками, таких, как  $\text{BaFe}_{12-x}\text{O}_{19}:\text{Ti}_x^{4+}$ , формируется подрешетка ЯТ центров  $\text{Fe}^{2+}$ .

Четвертое защищаемое положение подтверждается анализом экспериментальных температурных и магнетополевых зависимостей действительных и мнимых компонент упругих модулей кристалла  $\text{BaFe}_{12-x}\text{O}_{19}:\text{Ti}_x^{4+}$ .

#### Пятое защищаемое положение:

Поглощение ультразвуковых волн, связанное с ЯТ подсистемой, имеет конечную величину даже в пределе нулевой температуры.

Пятое защищаемое положение вытекает из анализа температурных зависимостей поглощения ультразвука для всех изучаемых в диссертации объектов и анализа изотермических модулей и механизмов релаксации.

#### **Новизна полученных результатов**

Все выносимые на защиту положения и результаты являются новыми в научном отношении. Наиболее значимые результаты:

- Впервые получены выражения для изотермического вклада подсистемы кубических и тетраэдрических ЯТ комплексов в модули упругости кубических и гексагональных кристаллов.
- Впервые обнаружена магнитоупругость подсистемы ЯТ-комплексов  $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$  в матрицах  $\text{ZnSe}$  и  $\text{CdSe}$ .
- Впервые показано, что во всех исследованных в диссертации кристаллах при распространении в них ультразвуковых волн аномалии температурных и магнетопольевых зависимостей динамических модулей упругости, обусловленные проявлением ЭЯТ, имеют релаксационный характер. Были определены абсолютные величины времен релаксации, их зависимость от температуры и магнитного поля и установлены механизмы релаксации.
- Впервые было обнаружено проявление ЭЯТ в ультразвуковых исследованиях легированного титаном М-гексаферрита  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

**Обоснованность и достоверность результатов** подтверждается использованием экспериментальных ультразвуковых установок с высокой чувствительностью и тщательным анализом полученных результатов. Полученные результаты представляются надежно проверенными и апробированными.

Автореферат и публикации автора полностью отражают полученные в диссертационной работе результаты.

### **Практическая ценность работы**

Поскольку кристаллы с искусственно введенными примесями, среди которых имеются кристаллы с ЯТ комплексами, получили широкое применение в устройствах электроники, спинтроники, оптоэлектроники, то практическое применение таких кристаллов требует детальной информации об энергетической структуре введенных примесей. В диссертации продемонстрировано, что методы физической акустики открывают новые возможности изучения основного состояния ЯТ комплексов. Для этого в диссертации были разработаны экспериментальные высокочувствительные методы и методики обработки экспериментальных данных для детального описания основного состояния ЯТ комплексов, их статических свойств (параметров АП): симметричных свойств экстремумов и значений минимумов и седловых точек) и

динамических характеристик (механизмов релаксации), что, несомненно, имеет большую практическую ценность.

### **Замечания по работе**

1. Фраза после выражения (5.3) противоречит этому выражению.
2. В подписи к рисунку 2.4 желательно привести химическую формулу соединения и указать, какой элемент замещается примесью.
3. Интерпретация зависимостей, приведенных на рисунке 6.5 не описана достаточно подробно, чтобы сложилась ясная картина наблюдаемого.
4. В комментарии выражений (1.21) и (1.22) желательно привести экспериментально определенные величины изменений длины образца, хотя бы одного из исследуемых соединений, чтобы можно было быть уверенным, что этими изменениями на температурном интервале 150 К можно пренебречь.
5. Имеются грамматические ошибки.

### **Заключение**

Высказанные замечания не влияют на общую положительную характеристику работы. Анализ приведенных экспериментальных данных подтверждает корректность защищаемых положений. 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, рисунки выполнены качественно, представленные результаты обоснованы и понятны.

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 завершённым 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, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник лаборатории кинетических явлений в твердых телах при низких температурах Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Дричко Ирина Львовна



«11» мая 2023 г.

Почтовый адрес: 194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д.26, Федеральное государственное бюджетное учреждения науки Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук

E-mail: [irina.l.drichko@mail.ioffe.ru](mailto:irina.l.drichko@mail.ioffe.ru)

Тел: +7 (921)-927-4315

Подпись Дричко И.Л.  
Удостоверяю

Ученый секретарь  
ФТИ им. А.Ф. Иоффе

 Сарычев М.Н.