

ОТЗЫВ ОФИЦИЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата физико-математических наук

Юсупова Романа Валерьевича

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

Актуальность темы исследования

Развитие современной науки и техники невозможно без увеличения разнообразия материалов, а это, в свою очередь, требует совершенствования методов исследования свойств материалов и их дальнейшей целенаправленной модификации. Особым классом химических соединений и кристаллов являются те, где наблюдается орбитальное вырождение или квазивырождение основного состояния примесных атомов или ионов и проявляется эффект Яна-Теллера (ЭЯТ). Из-за сильной связи электронной и решеточной степеней свободы при расчёте энергетической структуры и строения таких молекул и кристаллов невозможно описывать движение электронов и ионов по-отдельности.

Большой интерес вызывают, в частности, легированные кристаллы, которые широко применяются в оптоэлектронике, фотонике, спинтронике и рассматриваются как потенциальные кандидаты для создания кубитов. Применение этих материалов в технике обуславливает интерес к изучению их фундаментальных свойств.

Самостоятельный интерес представляют кристаллы с низким уровнем легирования, когда ионы примеси достаточно удалены друг от друга и представляют невзаимодействующие микроскопические объекты. Снятие орбитального вырождения в таких объектах вследствие эффекта Яна-Теллера приводит к локальным искажениям окружения иона, тем самым превращая объект исследования в комплекс, имеющий сложную систему энергетических уровней.

Для изучения примесных ян-теллеровских (ЯТ) центров в кристаллах традиционно применяются оптические и магниторезонансные методы. Первые дают возможность определить энергии переходов между основным и возбужденными состояниями, а вторые – симметрию окружения ЯТ иона. Применение методов физической акустики позволило получить новую информацию о структуре основного состояния ян-теллеровских комплексов: выявить симметричные свойства экстремумов адиабатического потенциала

(АП), определить величины констант вибронной связи и энергия ян-теллеровской стабилизации. В ранних работах с применением для исследования ян-теллеровских примесей в кристаллах акустических методов была установлена релаксационная природа взаимодействия ультразвуковых волн с примесью и были предложены механизмы релаксации, что послужило базой для выполнения данной работы.

Развитие акустических методов исследования ян-теллеровских примесей и их применение для изучения кристаллов разной симметрии, легированных различными примесями, представленные в диссертации Сарычева М.Н., делают эту работу безусловно актуальной.

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 ян-теллеровских комплексов в кристаллах. В частности:

- в обнаружении динамической магнитоупругости ян-теллеровской подсистемы в кристаллах, не проявляющих магнитного упорядочения;
- в экспериментальном установлении зависимости времени релаксации ансамбля примесных ян-теллеровских центров от внешнего магнитного поля;
- в установлении механизмов релаксации;
- в возможности формирования подсистемы ян-теллеровских центров в магнитоупорядоченных кристаллах и в установлении факта наличия поглощения ультразвука, обусловленного ян-теллеровской подсистемой, даже в пределе нулевой температуры.

Теоретическая значимость заключается в получении выражений для изотермического, а также изотермического-магнитостатического вкладов кубических и тетраэдрических комплексов в динамические модули упругости кубических и гексагональных кристаллов, установление реализуемого 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, а именно, установлении симметричных свойств экстремумов адиабатического потенциала, оценке энергий минимумов и седловых точек; конкретно, определении этих параметров для комплексов

Fe^{2+}O_4 в кристалле $\text{BaFe}_{12-x}\text{O}_{19}:\text{Ti}^{4+}$ и $\text{Cr}^{2+}\text{Se}_4$ в $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$; 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 ее разработанности, сформулированы цель и задачи, обозначены объекты исследования, а также сформулированы защищаемые положения; показана новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы; обоснованы подходы и методы исследования; обоснована достоверность полученных результатов; отмечены личный вклад автора, приведены сведения о публикациях и апробации результатов.

В первой главе приводится аналитический обзор: описана история исследований эффекта Яна-Теллера, даны основы его теории и молекулярной модели, применимой к примесным кристаллам, методам их исследования средствами физической акустики. Показано общее состояние научных исследований в данной тематике перед началом выполнения диссертационной работы, сформулированы цели и задачи данной работы.

Во второй главе приводится необходимая для ознакомления с диссертацией информация об объектах исследования, их кристаллической структуре, параметрах решетки, концентрациях ЯТ ионов в них и о методах их аттестации. Объектами исследования послужили монокристаллы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}:\text{TR}^{2+}$ ($\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$ с кубической и $\text{CdSe}:\text{Cr}^{2+}$ с гексагональной структурой), монокристаллы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{VII}}:\text{TR}^{2+}$ с кубической кристаллической решеткой флюорита ($\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$), а также более сложное соединение $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с кристаллической структурой, изоморфной минералу магнетоплюмбиту, ионы железа в котором отчасти алиовалентно замещены на ионы титана. Также в главе описываются экспериментальные установки, принципы их работы, возможности поддержания температуры и величины магнитного поля.

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.

Четвертая глава посвящена описанию методики исследования механизмов релаксации на примере кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$. Продемонстрирован метод вычисления времени релаксации из данных поглощения и скорости ультразвуковой волны в широком диапазоне температур. Фоновые вклады в скорость и поглощение волн учтены двумя методами: по измерениям в нелегированном кристалле и с помощью аппроксимации кривых при низких и высоких температурах. Показано, что полученные температурные зависимости времени релаксации хорошо описываются в приближении трех механизмов релаксации: активационного, туннельного и двухфононного.

В пятой главе исследуется влияние магнитного поля и температуры на релаксацию Ян-теллеровской подсистемы примесных ионов Cr^{2+} в кристаллах ZnSe и CdSe с кубической и гексагональной структурами, соответственно, во внешних магнитных полях до 17 Т. В работе показано, что аномалии в температурных и полевых зависимостях динамических упругих модулей в данных кристаллах обусловлены примесью ЯТ-ионов и имеют релаксационную природу. Обнаружено влияние магнитного поля на релаксацию ЯТ подсистемы в обоих кристаллах, рассчитан ее вклад в упругие модули. Эти наблюдения на качественном уровне описаны в приближении, что релаксация в магнитном поле осуществляется посредством двух, термического и магнитного в терминах автора, каналов.

В шестой главе рассматриваются результаты исследования бариевого М-гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, легированного ионами Ti^{4+} . Этот сложный материал с гексагональной симметрией кристаллической решетки интересен тем, что ионы железа Fe^{3+} в нем имеют пять кристаллографических позиций с разным кислородным окружением. Ион Fe^{3+} имеет наполовину заполненную электронную d-оболочку и орбитальный синглет в основном состоянии, то есть, не проявляет эффекта Яна-Теллера. Однако при легировании кристалла ионами Ti^{4+} , замещающими отчасти ионы Fe^{3+} , часть ионов железа восстанавливается с образованием ЯТ-активных ионов Fe^{2+} . На основании ультразвуковых исследований, во-первых, установлено, что ионы Fe^{2+} занимают только октаэдрически-координированные позиции. Во-вторых, определена температурная зависимость времени релаксации системы ЯТ комплексов, образованных ионами Fe^{2+} , и определены механизмы релаксации. Также приведены зависимости поглощения ультразвуковой волны от магнитного поля.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Защищаемы положения сформулированы лаконично и четко, имеют всю необходимую доказательную базу и подтверждаются экспериментальными результатами.

Замечания по работе

К работе имеются некоторые замечания и вопросы:

1. Во втором защищаемом положении утверждается, что адиабатический потенциал ян-теллеровских комплексов изменяется под действием приложенного магнитного поля. Однако, традиционно под адиабатическим потенциалом понимается зависимость потенциальной энергии от величин искажений ближайшего окружения, описываемых симметризованными координатами; магнитное поле в число аргументов задачи традиционно не входит. Корректно ли, на взгляд автора, говорить в этом случае о том, что магнитное поле изменяет адиабатический потенциал?
2. В четвертом защищаемом положении, вероятно, следовало бы конкретизировать степень замещения x ионов Fe^{3+} ионами Ti^{4+} в соединении М-гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, поскольку при иных величинах x ситуация может оказаться иной. Кроме того, использование термина «подрешетка» представляется необоснованным; более подходящим представляется термин «подсистема».
3. В пункте 4.3 уже в первом абзаце на основании наблюдения аномалий во всех исследованных акустических модах делается заключение об орторомбической симметрии ян-теллеровских комплексов ионов Ni^{2+} в кристалле CaF_2 . Несколько удивительно, что в пункте 4.2 информации о симметрии ян-теллеровских комплексов ионов Cr^{2+} в кристалле CaF_2 в явном виде не приводится.
4. В заключении по главе 4 приводится таблица 4.1 с параметрами, позволяющими описать температурную зависимость времени релаксации ян-теллеровской системы. В частности, приводятся величины параметра V_0 , соответствующего высоте потенциального барьера, разделяющего минимумы адиабатического потенциала, для ионов Cr^{2+} и Ni^{2+} в кристалле CaF_2 . Представляется очень желательным сравнение со значениями этой величины, полученными с использованием других экспериментальных методов.
5. В главе 5 в уравнениях (5.5) – (5.7) в качестве поправок к энергиям, связанных с воздействием магнитного поля, автор принимает энергии нижайших спиновых

уровней. С одной стороны, интерпретации наблюдаемого эффекта на качественном уровне такое приближение не изменит. Однако количественное описание явления с необходимостью потребует учета всей совокупности спиновых подуровней. В частности, введение отдельного, магнитного, канала релаксации ян-теллеровской подсистемы, открывающегося только при наличии магнитного поля, выглядит несколько искусственным, так как даже в нулевом магнитном поле акустическая волна модулирует структуру спиновых подуровней, и неотъемлемой «частью истории» оказывается спин-решеточная релаксация. Здесь же: название одного из каналов релаксации ян-теллеровской подсистемы «термическим» и выделение «магнитного», вероятно, не до конца корректно. Возможно, более близким к отражению физической сути было бы обозначение каналов как «электрон-решеточный» и «спин-решеточный».

6. В главе 6 автор упоминает магнитное упорядочение и гистерезис в отношении гексаферрита, однако не приводит никакой информации о температуре упорядочения и магнитных свойствах системы. Это важно, поскольку магнитное поле, действующее на ян-теллеровские комплексы в магнитоупорядоченной среде, может сильно отличаться от приложенного.
7. Имеется некоторое количество опечаток, затрудняющих чтение диссертации, как то:
 - в уравнении (1.3) знак «+» должен быть заменен на «=»;
 - в наборе выражений (3.17) для энергий орторомбических минимумов отсутствует выражение для первого минимума (либо его значение полагается нулевым, тогда об этом стоило бы упомянуть в тексте);
 - на рисунке 4.3 величина, откладываемая по оси ординат, должна быть $\text{Im } c_L^{JT} \cdot T/c_0$ и, видимо, указана размерность (К).

Заключение

Высказанные замечания не влияют на общую положительную характеристику работы. Анализ приведенных экспериментальных данных подтверждает корректность защищаемых положений. Диссертационная работа М. Н. Сарычева «Исследование динамики ян-теллеровских комплексов в кристаллах методами физической акустики» является законченным в рамках поставленных задач научным исследованием. Диссертационная работа актуальна, обладает выраженной новизной и содержит фундаментальные и практически значимые результаты. Основные результаты были

опубликованы в виде 8 статей в ведущих научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и индексируемых базами Web of Science и/или Scopus, одной главе в коллективной монографии, а также 19 публикациях 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 диссертациям 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.

Кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Института физики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,

Юсупов Роман Валерьевич



«28» мая 2023 г.

Почтовый адрес: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18 корп.1, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

E-mail: Roman.Yusupov@kpfu.ru

Тел: +7 (843) 233-71-09

