

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора физико-математических наук, профессора

Рябочкиной Полины Анатольевны

на диссертационную работу ХОССЕНИ Уиссам Адел Лотфи

«Адиабатический потенциал ян-теллеровских комплексов в кристаллах со структурой флюорита»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

1. Актуальность темы исследования

Формирование многих классов кристаллов происходит с участием вибронного взаимодействия и связанного с ним эффекта Яна–Теллера (ЭЯТ). Этот эффект обсуждается при изучении магнитных материалов, перовскита, мультиферроиков, фуллеренов и лазерных кристаллов. ЭЯТ в кристаллах представляется в двух вариантах: кооперативный эффект, когда ян-теллеровские (ЯТ) центры расположены в каждой кристаллической ячейке, и как точечные дефекты инициируемые вакансиями или примесями. Последние часто представлены $3d$ -ионами, которые выступают в качестве катионного замещения. Такие кристаллы вызывают исключительный интерес и используются в электронных и оптических приборах.

Орбитальное вырождение ионов переходных металлов приводит к гораздо более сложной электронной структуре. Информация о взаимодействии электронов с решеткой и электронной структуре является необходимой для использования этих кристаллов в электронных и оптических устройствах. Таким образом, изучение адиабатического потенциала (АП) ЯТ комплексов является актуальной задачей, как с общезначимой точки зрения, так и с точки зрения применения в практике.

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

В работе экспериментально установлено, что в исследованных кристаллах ионы искусственно введенных примесей, обладающие трехкратным орбитальным вырождением и образуют ЯТ комплексы, описываемые квадратичной $T \otimes (e + t_2)$ задачей ЭЯТ. Более того, глобальные минимумы АП имеют орторомбическую симметрию. потенциальные барьеры образованы тригональными и тетрагональными седловыми точками. Получены количественные данные о константах вибронной связи, в том числе и квадратичных, энергиях ЯТ стабилизации, координатах экстремумов АП в 5-мерной

системе координат, которые представлены симметризованными смещениями ядер. На основе экспериментальных данных были рассчитаны параметры АП и определены параметры, которые не зависят от концентрации ЯТ ионов, а именно, энергия активации и отношение констант линейной вибронной связи $|F_T/F_E|$.

В плане теоретической и практической значимости работа содержит разработку новых подходов к постановке эксперимента и обработке его результатов, позволяющих получать новые данные об АП ЯТ комплексов в случае трехкратного орбитального вырождения ЯТ иона, которые недоступны другими методами исследования.

3. Общая характеристика работы

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Общий объем работы составляет 85 страниц, включая 22 рисунка, 13 таблиц, список литературы из 83 наименований и авторский список основных публикаций (5 статей и 6 тезисов докладов на международных и российских конференциях).

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна полученных результатов и показана их теоретическая и практическая значимости, сформулированы защищаемые положения, апробация работы и структура диссертации.

В первой главе «Обзор литературы» изложена история исследований ЭЯТ и рассматриваются его теоретические основы, приведен литературный обзор. Также обсуждаются ультразвуковые методы исследования с учетом изотермических модулей упругости и комплексных динамических модулей. Приведены выражения для изменений коэффициента поглощения и фазовой скорости, обусловленных вкладом ЯТ подсистемы в динамические модули упругости кристалла.

Во второй главе «Изученные кристаллы и экспериментальная техника» приводятся данные об объектах исследования, их кристаллической структуре, параметрах решетки и концентрации ЯТ ионов. В работе исследовались монокристаллы $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$, $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ [конфигурация свободного иона d^4 , орбитальный терм ЯТ иона ${}^5T_{2g}(e_g^2 t_{2g}^2)$], $\text{CaF}_2:\text{Cu}^{2+}$ [d^9 , ${}^2T_{2g}(e_g^4 t_{2g}^5)$] и $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$ [d^8 , ${}^3T_{1g}(e_g^4 t_{2g}^4)$]. В этой же главе описывается экспериментальная установка и приводится ее блок-схема.

В третьей главе «Адиабатический потенциал ян-теллеровских комплексов в кристалле $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$ », сделан вывод о том, что в кубическом кристалле, подвергнутом

внешним деформациям вдоль кубических осей, изотермический ЯТ вклад во все модули упругости зависит как от тетрагональных, так и от тригональных линейных констант вибронной связи. Установлено, что в $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$ аномалии в тригональном модуле $c_{44}(T)$ значительно большие, чем в тетрагональном модуле $c_E(T)$, что свидетельствует об орторомбической симметрии глобальных минимумов АП. Приведены температурные зависимости поглощения поперечных мод, распространяющихся вдоль оси [110], построена зависимость времени релаксации от обратной температуры, промоделирована, в результате чего были определены механизмы релаксации и их параметры. Описана и проделана процедура нахождения параметров вибронного гамильтониана (линейные и квадратичная константы вибронной связи) и АП ЯТ комплекса (энергии ЯТ стабилизации и координаты экстремумов АП).

В четвертой главе: «Адиабатический потенциал ян-теллеровских комплексов в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$ » показано, что релаксационные аномалии в обоих поперечных модах c_{44} и c_E на температурных зависимостях поглощения ультразвука свидетельствуют об орторомбической симметрии глобальных минимумов АП. Приведена температурная зависимость времени релаксации, установлены механизмы релаксации и определены параметры вибронного гамильтониана и АП ЯТ комплекса. Оказалось, что экстремумы АП примерно в два раза превосходят значения, определенные для кристалла $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$ и описа

нного в предыдущей главе.

В пятой главе «Адиабатический потенциал ян-теллеровских комплексов в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ », было показано, что в этом кристалле пик релаксационного поглощения наблюдался в тетрагональной (c_E), тригональной (c_{44}) и продольной ($c_L = (c_{11} + c_{12} + 2c_{44})/2$) модах, но при более низких температурах, чем в исследованных ранее кристаллах. Для определения энергии активации и максимального (пикового) значения поглощения для комплексов Cr^{2+}F_8 , было выполнено моделирование вклада ЯТ подсистемы поглощение ультразвука с учетом трех механизмов релаксации (активационного, туннельного и двухфононного). Далее приведены расчеты параметров вибронного гамильтониана и АП ЯТ комплексов на основе ранее использованной схемы. Установлено, что экстремуму АП имеют еще меньшую величину, чем в кристалле $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$.

В шестой главе «Адиабатический потенциал ян-теллеровских комплексов в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Cu}^{2+}$ » обсуждение было проведено в терминах действительной и мнимой частей динамических модулей упругости. Аномалии релаксационного типа

наблюдались во всех изученных модулях c_E , c_{44} и c_L . Был сделан вывод о том, что ЯТ комплекс Cu^{2+}F_8 обладает орторомбическими глобальными минимумами АП и описывается квадратичной $T \otimes (e + t_2)$ задачей ЭЯТ. Оптимальным вариантом является построение температурной зависимости с помощью обоих методов, т.е., на основе данных о диссипации и дисперсии. Они основаны на абсолютно независимых измерениях. Более того, данные обрабатываются с использованием различных формул, которые дают хороший инструмент для проверки полученных результатов. Воспроизведена процедура, описанная в главе 3, получены значения параметров АП. Кроме того, были установлены два параметра, которые не зависят от концентрации. Это время релаксации и отношение констант линейной вибронной связи. Первый определяется по форме кривых поглощения или дисперсии, но не по масштабу их изменения. Второй параметр не зависит от концентрации, поскольку обе константы вибронной связи имеют линейную зависимость от концентрации ЯТ комплексов и их отношение от концентрации не зависит.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Первое защищаемое положение:

АП ЯТ комплексов в кристаллах со структурой флюорита с изовалентным замещением катиона ионом переходного металла, $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$, $\text{CaF}_2:\text{Cu}^{2+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$, описывается квадратичной задачей ЭЯТ, т.е. имеет орторомбические глобальные минимумы, наименьшие потенциальные барьеры образованы тригональными седловыми точками, а самые большие имеют тетрагональную симметрию.

Защищаемое положение имеет ясную формулировку всю необходимую доказательную базу.

Второе защищаемое положение:

Параметрами АП, рассчитанными на основе ультразвуковых данных и не зависящими от концентрации ЯТ ионов, являются энергия активации и отношение линейных констант вибронной связи. В большинстве соединений энергия активации варьируется в диапазоне $90 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Положение основано на экспериментальных результатах.

Третье защищаемое положение:

Изотермический ЯТ вклад во все модули упругости в кубическом кристалле зависит как от тетрагональных, так и от тригональных линейных констант вибронной

связи, если комплекс подвергается статической деформации хотя бы вдоль одной из кубических осей.

Третье защищаемое основано на расчете с использованием хорошо известных теоретических положений и не вызывает сомнений.

Новизна полученных результатов

К наиболее приоритетным результатам следует отнести разработку методики определения параметров адиабатического потенциала для случая орторомбических минимумов и ее применение к ряду кристаллов со структурой флюорита, допированных ионами переходных металлов с трехкратным орбитальным вырождением. Все выносимые на защиту положения и результаты являются новыми в научном отношении. Наиболее значимые результаты:

- Установлено, что кубические ЯТ комплексы с трехкратно вырожденными орбитальными состояниями во всех исследованных в работе кристаллах со структурой флюорита имеют орторомбическую симметрию глобальных минимумов АП, т.е., в противоположность имеющимся в литературе данным о тетраэдрических комплексах в кристаллах $A^{II}B^{VI}$, где глобальные минимумы АП имеют тетрагональную симметрию.
- Впервые получена количественная информация о линейных и квадратичных константах вибронной связи, об энергиях стабилизации, характеризующих глобальные минимумы и седловые точки АП, а также о положениях экстремумов АП в системе тетрагональных и тригональных симметризованных координат.
- Найдены параметры АП, определение которых из данных эксперимента, не зависит от концентрации ЯТ комплексов.

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 ультразвуковые методы 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. Имеется ряд неточностей. В частности, в параграфе «Структура диссертации» указано, что глав 5, хотя их 6.
2. Следовало более подробно описать выбор флюоритов как объектов исследования, поскольку эффект Яна-Теллера наблюдается в большом количестве кристаллов разной симметрии.
3. Формула (3.41) в диссертации и (6) в Автореферате записана с ошибкой, поскольку в этом виде параметр B является размерным, в то время как в статье, на которую ссылается автор, он безразмерный.
4. В работе получено, что комплексы $Ni^{2+}F_8^-$ в CaF_2 имеют большие величины констант вибронной связи и более глубокие экстремумы АП, чем комплексы $Sr^{2+}F_8^-$ в матрице SrF_2 , однако подробное объяснение данному факту не представлено.

Заключение

Высказанные в качестве недостатков замечания, не снижают общего положительного впечатления и, на наш взгляд, позволяет дать положительную характеристику работы. Защищаемые положения не вызывают сомнений. Диссертационная работа Уи. А.Л. Хоссени «Адиабатический потенциал ян-теллеровских комплексов в кристаллах со структурой флюорита», является законченным научным исследованием по актуальной тематике, выполненном на высоком уровне. Работа, безусловно, содержит фундаментальные и практически значимые результаты.

Основные результаты были опубликованы в 5 статьях в авторитетных научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и индексируемых Web of Science и/или Scopus, а также 6 публикациях в сборниках трудов и тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Диссертационная работа Хоссени Уиссам Адел Лотфи «Адиабатический потенциал ян-теллеровских комплексов в кристаллах со структурой флюорита» 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 Хоссени Уиссам Адел Лотфи заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий кафедрой фотоники Федерального
государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Национальный
исследовательский Мордовский государственный
университет им. Н.П. Огарева»

Рябочкина Полина Анатольевна

«16» мая 2023 г.

Почтовый адрес: 430005, республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевикская, д.68,
Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П.
Огарева»

E-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru

Тел: +7(8342)29-07-95

