

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора физико-математических наук, профессора РАН

Неверова Владимира Николаевича

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

Кристаллы с малым содержанием примесей ионов переходных металлов находят широкое применение в различных технических приложениях, как твердотельные лазерные и нелинейные оптические материалы, материалы для преобразования инфракрасного излучения в видимое, для хранения информации и др. В случае орбитального вырождения основного состояния примесного иона энергетическое состояние формируется не только с учетом кристаллического поля, но электрон-вибронного взаимодействия, т. е. эффекта Яна-Теллера (ЭЯТ). Объектом исследования при этом становится комплекс, содержащий примесный ион и его ближайшее окружение, т. е. ян-теллеровский (ЯТ) комплекс. Изучение основного энергетического состояния ЯТ комплекса может давать новую информацию о сложной электронной структуре, меняющейся вследствие взаимодействия электронов с решеткой. Данная информация требуется, например, для дальнейшего применения кристаллов, содержащих ЯТ комплексы, в различных оптоэлектронных устройствах. Таким образом, изучение адиабатического потенциала (АП) ЯТ комплексов является актуальной задачей, как с научной, так и с практической точки зрения.

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

На основе ультразвуковых исследований различных кристаллов со структурой флюорита, содержащих малое количество примесей переходных металлов установлено, что примесные ионы в этих кристаллах имеют трехкратно вырожденное орбитальное основное состояние, и образующиеся ЯТ комплексы можно теоретически описать в рамках квадратичной $T \otimes (e + t_2)$ задачи ЭЯТ. Обнаружено, что симметрия глобальных минимумов АП является орторомбической с тригональными и тетрагональными седловыми точками. Получены количественные данные о константах вибронной связи,

энергиях ЯТ стабилизации, координатах экстремумов АП в 5-мерной системе симметризованных координат. На основе полученных данных определены параметры, не зависящие от концентрации ЯТ ионов, а именно, энергия активации и отношение констант линейной вибронной связи $|F_T/F_E|$.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в разработке новых подходов к постановке ультразвукового эксперимента и обработке его результатов, позволяющих корректно получать новые данные об АП ЯТ комплексов в случае трехкратного орбитального вырождения ЯТ иона, которые недоступны при исследовании другими методами.

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 21 рисунок, 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, показана их теоретическая и практическая значимости, сформулированы защищаемые положения, апробация работы и структура диссертации.

В первой главе «Обзор литературы» представлен исторический обзор исследований ЭЯТ, рассматриваются его теоретические основы, приведены литературные данные, посвященные ЭЯТ. Рассмотрены ультразвуковые методы исследования с учетом изотермических модулей упругости и комплексных динамических модулей. Приведены выражения для изменений от внешнего параметра коэффициента поглощения и фазовой скорости ультразвука, обусловленных вкладом ЯТ подсистемы в динамические модули упругости кристалла.

Вторая глава «Изученные кристаллы и экспериментальная техника» содержит данные об объектах исследования: описана их кристаллическая структура, параметры решетки, указаны концентрации примесей. 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 ${}^5T_{2g}(e_g^2t_{2g}^2)$], $\text{CaF}_2:\text{Cu}^{2+}$ [d^9 , ${}^2T_{2g}(e_g^4t_{2g}^5)$] и $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$ [d^8 , ${}^3T_{1g}(e_g^4t_{2g}^4)$]. В этой же главе описана экспериментальная установка и приведена ее блок-схема.

В третьей главе «Адиабатический потенциал ян-теллеровских комплексов в кристалле $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$ », получен 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 тригональных линейных констант вибронной связи. Установлено, что во флюорите $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$ аномалии в тригональном модуле $c_{44}(T)$ значительно больше по величине, 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. В результате ее моделирования установлены механизмы релаксации. Описана процедура нахождения параметров вибронного гамильтониана (линейные и квадратичная константы вибронной связи) и АП ЯТ комплекса (энергии ЯТ стабилизации и координаты экстремумов АП), определены значения этих параметров в кристалле $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$.

В четвертой главе: «Адиабатический потенциал ян-теллеровских комплексов в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$ » показано, что проявление релаксационных аномалий на температурных зависимостях поглощения ультразвука для поперечных мод, связанных с упругими модулями c_{44} и c_E , 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, полученные для кристалла $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$, представленные в предыдущей главе.

В пятой главе «Адиабатический потенциал ян-теллеровских комплексов в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ », было показано, что в этом флюорите 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 в поглощение ультразвука с учетом трех механизмов релаксации (активационного, туннельного и двух-фононного). Приведены расчеты параметров вибронного гамильтониана и АП ЯТ комплексов на основе ранее предложенного метода. Установлено, что экстремумы АП в $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ имеют меньшую величину, чем в кристалле $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$.

В шестой главе «Адиабатический потенциал ян-теллеровских комплексов в кристалле $\text{CaF}_2:\text{Cu}^{2+}$ » приведены температурные зависимости поглощения всех

ультразвуковых волн, связанных с модулями c_E , c_{44} и c_L , обнаружены аномалии релаксационного типа на всех зависимостях. 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. Дальнейшее обсуждение было проведено в терминах действительной и мнимой частей динамических модулей упругости. Показано, что оптимальным вариантом является построение температурной зависимости времени релаксации с помощью обоих методов, т. е. на основе данных о диссипации и дисперсии, которые получаются из независимых измерений и обрабатываются с использованием различных формул, что представляет хороший инструмент для проверки достоверности полученных результатов. Воспроизведена процедура, описанная в главе 3, получены значения параметров АП. Установлены два параметра, которые не зависят от концентрации ионов примеси. Это энергия активации 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, то 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 ионами переходных металлов, $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$, $\text{CaF}_2:\text{Cu}^{2+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$, описывается квадратичной задачей ЭЯТ, имеет орторомбические глобальные минимумы, наименьшие потенциальные барьеры образованы тригональными седловыми точками, а самые большие имеют тетрагональную симметрию. Данное положение имеет ясную формулировку и всю необходимую доказательную базу.

Второе защищаемое положение:

Энергия активации и отношение линейных констант вибронной связи, полученные на основе ультразвуковых данных, являются параметрами АП, не зависящими от концентрации в кристалле ЯТ ионов. В исследуемых в диссертационной работе флюоритах энергия активации варьируется в диапазоне $90\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Положение основано на экспериментальных результатах.

Третье защищаемое положение:

Если ЯТ комплекс подвергается статической деформации вдоль одной из кубических осей кристалла, то изотермический ЯТ вклад во все модули упругости зависит

как от тетрагональных, так и от тригональных линейных констант вибронной связи. Данное защищаемое положение основано на расчете с использованием хорошо известных теоретических уравнений, 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:

- Было обнаружено, что АП ЯТ комплексов всех исследованных флюоритов $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$, $\text{CaF}_2:\text{Cu}^{2+}$, $\text{CaF}_2:\text{Ni}^{2+}$ и $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$ описывается квадратичной $T \otimes (e + t_2)$ задачей ЭЯТ с глобальными минимумами орторомбической симметрии и тетрагональными и тригональными седловыми точками.
- Получены количественные данные о линейных и квадратичных константах вибронной связи, энергиях ЯТ стабилизации, координатах экстремумов АП в 5-мерной системе симметризованных координат.
- На основе данных ультразвуковых экспериментов были рассчитаны параметры АП и показано, что энергия активации и отношение констант линейной вибронной связи не зависят от концентрации ЯТ ионов, что позволяет проводить сравнительный анализ разных кристаллов.

Обоснованность и достоверность результатов подтверждается использованием ультразвуковой установки высокой чувствительности и тщательным анализом полученных результатов. Представленные в диссертации результаты надежно проверены и апробированы в ведущих научных журналах. Автореферат и публикации автора полностью отражают полученные в диссертационной работе результаты.

Практическая ценность работы

В диссертации показано, что ультразвуковые методы открывают новые возможности изучения основного состояния ЯТ комплексов. В ходе выполнения работы были разработаны 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. Поскольку кристаллы флюоритов с искусственно введенными

примесями, среди которых имеются и кристаллы с ЯТ комплексами, получили широкое применение в устройствах оптоэлектроники, их практическое применение требует детальной информации об энергетической структуре примеси.

4. Замечания по работе

В тексте диссертации и автореферате присутствует ряд опечаток.

1. Например написано, что диссертация содержит 5 глав, а в действительности их 6, что рисунков - 22, а в тексте приведен 21 рисунок (ошибка в нумерации, т. к. рисунок 2.2 отсутствует).
2. На страницах 38, 56, 68 текста диссертации и странице 13 автореферата неверно записано выражение для приведенной массы кластера (в числителе должно стоять произведение массы примесного иона и массы 8 атомов фтора, а не их отношение).
3. В уравнениях (11) автореферата и (6.7) текста диссертации для температурной зависимости времени релаксации, полученной из действительной части упругого модуля, под корнем отсутствует множитель 2.
4. В уравнении (7) автореферата: выражение для отношения параметров A/B записано с ошибкой, так как это должен быть безразмерный параметр.
5. В уравнениях (9) автореферата и (3.45) диссертации положение первого орторомбического минимума, связанного с тригональной линейной константой вибронной связи, должно быть записано со знаком плюс, следуя статье диссертанта [А1, ЖЭТФ 2022].
6. В работе исследовались несколько кристаллов фторида кальция, допированных разными 3d ионами, и получены параметры, характеризующие энергетическую поверхность адиабатического потенциала. Полезно было бы проанализировать, например, влияние ионного радиуса различных примесей на изменение этих параметров с целью выявления общих закономерностей.

Заключение

Новизна и объем полученных в диссертационной работе научных результатов позволяют дать высокую оценку работы, а допущенные опечатки, в целом, не снижают положительного впечатления, так как правильную запись уравнений можно найти в статьях, опубликованных по теме диссертации. Защищаемые положения не вызывают сомнений. Диссертационная работа Уи. А. Л. Хоссени «Адиабатический потенциал янтеллеровских комплексов в кристаллах со структурой флюорита», является завершенным, выполненным на высоком уровне научным исследованием по актуальной тематике,

результаты которого, несомненно, представляют фундаментальное и практическое значение. Основные результаты работы 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 в 6 публикациях в сборниках трудов и тезисов докладов российских 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
РАН, заведующий лабораторией
полупроводников и полуметаллов Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Института физики металлов имени М. Н.
Михеева Уральского отделения Российской
академии наук

E-mail: neverov@imp.uran.ru

Тел: (343) 378-37-06

Почтовый адрес: 620108, г. Екатеринбург, ул.
Софьи Ковалевской, д. 18

Подпись В.Н. Неверова удостоверяю

Ученый секретарь ИФМ УрО РАН



Неверов Владимир Николаевич
« 29 » мая 2023 г.

Арапова И.Ю.