

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата физико-математических наук

Крайнова Игоря Вадимовича

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

Эффект Яна–Теллера, связанный с неустойчивостью высокосимметричных конфигураций молекулярных комплексов при наличии орбитального вырожденного электронного состояния, влияет на формирование и свойства многих молекул и кристаллов. Эффект часто проявляется при изучении магнитных материалов, перовскитов, мультиферроиков, фуллеренов и лазерных кристаллов с излучающими примесными комплексами. В кристаллах неустойчивость Яна-Теллера может проявляться как кооперативный эффект, когда ян-теллеровские центры приводят к коллективным искажениям кристаллической решетки, или как явление в системе отдельно расположенных невзаимодействующих примесных или вакансионных комплексов. Чаще всего эффект Яна-Теллера можно обнаружить для 3d-ионов, образующих примесные комплексы катионного замещения в кристаллах. Такие кристаллы и особенно фториды, давшие название явлению, известному как флуоресценция, вызывают исключительный интерес и используются в оптических приборах. Взаимодействие электронов с локальными искажениями решетки кристалла дает сложную картину электрон-фононной структуры и информация о параметрах такой структуры, ее энергетических и пространственных характеристиках, обязательна для использования этих кристаллов в электронных и оптических устройствах. Таким образом, изучение адиабатического потенциала ян-теллеровских комплексов является актуальной задачей, как с точки зрения фундаментальных исследований, так и с точки зрения практического применения.

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

Экспериментально установлено, что в исследованных кристаллах ионы переходных металлов, обладающие трехкратным орбитальным вырождением, формируют ян-теллеровские комплексы, описываемые квадратичной $T \otimes (e+t_2)$ задачей в теории эффекта Яна-Теллера. Решение этой задачи дает глобальные минимумы орторомбической симметрии. Наименьшие потенциальные барьеры образованы тригональными седловыми точками, а самые большие - тетрагональными. В работе получены количественные данные о линейных и квадратичных константах вибронной связи, энергиях ян-теллеровской стабилизации системы, координатах экстремумов адиабатического потенциала в пятимерном пространстве собственных симметризованных смещений примесного комплекса. На основе экспериментальных данных были рассчитаны параметры адиабатического потенциала и найдены параметры, не зависящие от концентрации ян-теллеровских ионов: энергия активации V_0 и отношение констант линейной вибронной связи $|F_T/F_E|$. Сравниваются комплексы с кубическим (флюориты) и тетраэдрическим ($A^{II}B^{VI}$) окружением ян-теллеровских примесей. Установлено, что во втором случае, в отличие от первого, глобальные минимумы адиабатического имеют тетрагональную симметрию.

Теоретическая и практическая значимости заключаются в разработке новых подходов к постановке эксперимента и обработке его результатов, позволяющих получить новые данные, недоступные другим методам исследования, об адиабатических потенциалах ян-теллеровских комплексов в случае трехкратного орбитального вырождения электронного состояния примесного иона. 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. Таким образом, все выносимые на защиту положения и результаты обладают научной новизной и несут в себе фундаментальную и практическую значимость для дальнейших исследований.

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 практическая значимость, представлены защищенные положения, апробация работы и структура диссертации.

В первой главе «Обзор литературы» приводится исторический обзор и дается теоретическое описание эффекта Яна-Теллера, приводится литературный обзор, обсуждаются методы исследования средствами физической акустики с учетом изотермических и адиабатических модулей упругости и динамических характеристик с действительной и мнимой составляющими. Приведены выражения для коэффициента затухания и фазовой скорости, соответствующих вкладу ян-теллеровской подсистемы в динамические модули упругости кристалла.

Во второй главе «Изученные кристаллы и экспериментальная техника» приводится информация об объектах исследования, их кристаллической структуре, параметрах решетки и концентрациях ян-теллеровских ионов: это монокристаллы $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$, $\text{CaF}_2:\text{Cr}^{2+}$ [конфигурация свободного иона d^4 , орбитальный терм ян-теллеровского 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.

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, вклад ян-теллеровских комплексов во изотермические модули упругости зависит как от тетрагональных, так и от тригональных линейных констант вибронной связи. В случае $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$ аномалии в $c_{44}(T)$ были значительно большими, чем в $c_E(T)$, что свидетельствует об орторомбической симметрии глобальных минимумов адиабатического потенциала. Приведены температурные зависимости поглощения поперечных мод, построены зависимости времени релаксации от обратной температуры, методом фитинга определены механизмы релаксации и их параметры. Описана и проделана процедура нахождения параметров вибронного гамильтониана (линейные и квадратичная константы вибронной связи) и адиабатического потенциала комплекса (энергии ян-теллеровской стабилизации и координаты экстремумов адиабатического потенциала).

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 адиабатического потенциала. Приведена температурная зависимость времени релаксации, установлены механизмы релаксации и также определены все существенные параметры вибронного гамильтониана и адиабатического потенциала ян-теллеровского комплекса. Оказалось, что глубины орторомбических минимумов адиабатического потенциала примерно в два раза превосходят значения, определенные для кристалла $\text{SrF}_2:\text{Cr}^{2+}$, описанного 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 ян-теллеровской подсистемы в поглощение ультразвука с учетом трех механизмов релаксации (активационного, туннельного и двух-фононного). Далее приведены расчеты параметров вибронного гамильтониана и адиабатического потенциала ян-теллеровских комплексов на основе ранее использованной схемы.

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 ян-теллеровский комплекс Cu^{2+}F_8 обладает орторомбическими глобальными минимумами адиабатического потенциала и отвечает квадратичной $T \otimes (e + t_2)$ задачей из теории эффекта Яна-Теллера. В качестве оптимального варианта построения температурной зависимости был выбран вариант с построением на основе обоих типов данных, то есть на основе данных о диссипации и дисперсии, так как они основаны на абсолютно независимых измерениях. Кроме того, данные обрабатываются с использованием различных формул, которые дают хороший инструмент для проверки полученных результатов. Воспроизведена процедура, описанная в главе 3, получены значения параметров адиабатического потенциала. Также были установлены два параметра, которые не зависят от концентрации: это время релаксации и отношение двух констант линейной вибронной связи друг к другу. 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 ян-теллеровских комплексов.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

4. Замечания по работе

1. Формула (3.41) в диссертации и (6) в Автореферате записана с ошибкой, поскольку в этом виде параметр B является размерным.

2. В параграфах «Структура диссертации» указано, что глав пять, хотя их шесть.

3. Во втором положении, выносимом на защиту, как и в самой диссертации, энергию активации лучше было бы привести в энергетических единицах, например, в электронвольтах.

4. Полезно привести на картинках смещения атомов мод колебаний исследуемых ян-теллеровских комплексов.

5. Для подтверждения результатов было бы полезно получить экспериментальное значение для времени релаксации в более широком диапазоне частот и убедиться в таких же получаемых значениях для адиабатического потенциала.

6. Не пояснено, почему в выражении для минимума $T \otimes (e + t2)$ задачи (3.38) энергия нулевых радиальных колебаний выбрана как частота тригональных колебаний.

7. Выражение, приведенное в формуле (3.39) - это предположение или вывод?

8. В главе 5 используется предположение о статических деформациях, воздействующих на исследуемые ионы, но не приведены их значения, использованные при сопоставлении с экспериментом.

9. Для приведенных параметров ян-теллеровских комплексов, извлекаемых из сравнения с экспериментом, полезно указать примерную ошибку полученных значений.

Заключение

Высказанные замечания к тексту диссертации, не снижают ее уровень, а новизна материала позволяет дать общую положительную характеристику работы. Корректность защищаемых положений не вызывает сомнений. Диссертационная работа Уиссам Адел Лотфи Хоссени «Адиабатический потенциал ян-теллеровских комплексов в кристаллах со структурой флюорита», является законченным научным исследованием. Тема

актуальна, а работа содержит фундаментальные и практически значимые результаты. Основные результаты были опубликованы в виде 5 статей в авторитетных научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и индексируемых Web of Science и/или Scopus, а также 6 публикаций в сборниках трудов и тезисов докладов всероссийских и международных конференций. Материал изложен в подробно, представленные результаты обоснованы и понятны.

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 науки 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.

Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник сектора теории оптических и электрических явлений в полупроводниках Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе Российской академии наук



Крайнов Игорь Вадимович «15» 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: igor.krainov@mail.ru

Тел: +7(812) 2927155

Подпись Крайнова И.В. заверяю
Ученый секретарь ФТИ им.А.Ф.Иоффе
кандидат физико-математических наук



Патров М.И.