

Отзыв
официального оппонента на диссертационную работу
Назипова Дмитрия Валерьевича
**«Первопринципное исследование структурных, колебательных и
упругих свойств низкосимметричных кристаллов с редкоземельной
подрешеткой»,**
представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы исследования.

Диссертационная работа Назипова Д.В. посвящена теоретическому исследованию структурных, колебательных и упругих свойств низкосимметричных кристаллов пиросиликатов $R_2Si_2O_7$, оксиортосиликатов R_2SiO_5 (R – редкоземельные ионы) и манганита висмута $BiMnO_3$ с помощью первопринципных расчетов. Высокий интерес к указанным материалам объясняется возможностями их практического применения: легированные силикаты могут использоваться в качестве сцинтилляторов, лазерных материалов, для позитронно-эмиссионной томографии, при геофизическом исследовании нефтяных скважин, а также в качестве термобарьерных покрытий; манганит висмута рассматривается, как возможный мультиферроик. Поскольку получение качественных кристаллов и экспериментальное исследование низкосимметричных материалов является сложной задачей, в настоящее время остаются открытыми вопросы об особенностях кристаллической структуры и колебательных спектров. В этом случае первопринципные расчеты оказываются мощным инструментом, позволяющим не только идентифицировать спектры фундаментальных колебаний из сравнения экспериментальных и теоретических данных, но и прогнозировать свойства, напрямую связанные с особенностями кристаллической структуры, например, упругие свойства или теплопроводность новых материалов. Особенную трудность при подобных расчетах многоэлектронных систем составляет разработка метода, позволяющего, с одной стороны, учесть взаимодействие большого количества электронов, а с другой стороны оптимизировать процесс вычисления. Таким образом, диссертационная работа Назипова Д.В., посвященная разработке подхода для расчета указанных свойств из первых принципов и описанию экспериментальных данных по кристаллической структуре, динамике решетки и упругим свойствам сложных ионно-ковалентных кристаллов с низкой

Вх. №05-19/1-85
от 24.02.20г.

симметрией является актуальной.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и обозначений, списка литературы. Работа изложена на 96 страницах, включая 17 рисунков, 23 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 84 наименования.

Во введении кратко представлены основные характеристики выбранных объектов исследования, определяющих высокий к ним интерес, и существующие спорные и нерешенные вопросы, обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, описаны методы исследований, представлены основные положения, выносимые на защиту, а также приведена информация об апробации работы и сведения о личном вкладе автора в работу.

Первая глава работы носит методологический характер, в ней представлены методы расчета и приближения в теории функционала плотности, описаны выбранные обменно-корреляционные функционалы, используемые в работе для получения параметров кристаллической структуры, а также описаны способы расчета колебательных спектров и упругих свойств.

Вторая глава посвящена исследованию пиросиликата лютеция $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, представлены результаты расчетов параметров кристаллической структуры, спектра комбинационного рассеяния и упругих свойств. Показано, что использованные первопринципные расчеты дают удовлетворительное согласие полученных в работе значений параметров решетки с имеющимися в литературе. Рассчитанный спектр комбинационного рассеяния согласуется с данными эксперимента, что позволило подтвердить идентификацию спектров, предложенных в Ю.К.Воронько с соавторами (см. ссылку [9] диссертационной работы). Проведенные расчеты с учетом изотопического замещения ионов пиросиликата дали возможность определить, колебания каких ионов дают основной вклад в спектр КРС в зависимости от частоты.

Во второй главе также приведены результаты расчета упругих свойств $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Полученные данные сравнивались с соответствующими величинами, также полученными из первопринципных расчетов, но с использованием другого программного пакета и других базисов, и с экспериментальными значениями коэффициента Пуассона, модулей сдвига и всестороннего сжатия и модуля Юнга.

Для последнего также была построена зависимость величины от направления. Кроме того, были проанализированы анизотропия упругих свойств пиросиликата, пластичность и твердость, для которых было проведено сравнение с литературными данными.

Результаты, представленные во второй главе, свидетельствуют о том, что разработанный автором подход для расчета из первых принципов параметров кристаллической структуры, колебательных спектров и упругих свойств низкосимметричных кристаллов дает хорошее согласие получаемых величин с экспериментальными данными и, следовательно, может быть использован для расчета свойств других силикатов и изоструктурных соединений.

В третьей главе приведены результаты исследования структурных, колебательных и упругих свойств широкого ряда оксиортосиликатов редкоземельных ионов R_2SiO_5 . Данные получены с помощью первопринципных расчетов с использованием подхода, апробированного на пиросиликатах во второй главе.

Первая часть главы посвящена свойствам оксиортосиликата лютеция Lu_2SiO_5 , рассчитаны параметры кристаллической структуры, спектры КРС, упругие постоянные и модули, параметры анизотропии и другие упругие свойства. Для силиката лютеция в литературе имеются экспериментальные данные по спектрам комбинационного рассеяния, с которыми сравнивались рассчитанные в работе спектры. При этом данные для КРС спектров были получены с помощью нескольких функционалов, которые отличались долей обмена Харри-Фока, и показано, что изменения в спектрах КРС при использовании в расчетах разных функционалов не значительно. Методом изотопического замещения идентифицированы области частот, ответственные за колебания различных ионов в оксиортосиликате.

Для оксиортосиликата лютеция также рассчитаны ширина запрещенной зоны, упругие постоянные и модули. Полученные данные сравниваются с экспериментальными и теоретическими, рассчитанными с использованием другой модели. Показано, что отклонение результатов первопринципных расчетов, выполненных в работе, составляет менее 2% для параметров решетки и частот колебаний КРС и не более 3% для характеристик упругих свойств, что в очередной раз указывает на применимость выбранной модели. Построенная карта распределения модуля Юнга в зависимости от направления для Lu_2SiO_5 отличается от полученной для $Lu_2O_2O_7$. Из сравнения характеристик упругих

свойств пиросиликата и оксиоротосиликата лютеция сделан вывод о том, что оксиоротосиликат имеет большую твердость и меньшую пластичность, меньшую анизотропию сжатия и сдвига, а также меньшую теплопроводность, что указывает на его привлекательность в качестве термобарьерного покрытия.

Во второй половине третьей главы приведены результаты расчета структурных, колебательных и упругих свойств широкого ряда оксиоротосиликатов, в которых редкоземельный ион R меняется от La до Yb. Данные кристаллы делятся на две группы, которые отличаются пространственной группой кристаллической структуры (для ионов от La до Tb – структура $P2_1/c$ (структура В-типа), для ионов от Dy до Yb – структура $C2/c$ (структура А-типа)) и количеством ионов, приходящихся на элементарную ячейку. Показано, что одно из различий двух типов структур состоит в том, что длины R-O связей в кристаллах со структурой В-типа меньше, чем у кристаллов А-типа, при этом длины связей в октаэдре SiO_4 практически не меняются по всему ряду соединений, указывая на слабое влияние редкоземельной подрешетки на Si-O комплексы силикатов с сильной ковалентной связью. Во впервые рассчитанных спектрах КРС для ряда соединений оксиоротосиликатов показано изменение на 5-10% низкочастотных колебаний, в которых задействованы редкоземельные ионы.

Из анализа рассчитанных упругих свойств оксиоротосиликатов R_2SiO_5 делается вывод о том, что для кристаллов с $R=La, Pr$ значения модулей всестороннего сжатия, сдвига и модуля Юнга значительно меньше, по сравнению с исследованным в начале главы Lu_2SiO_5 . При этом значение всех модулей увеличивается с ростом атомного номера редкоземельного иона для соединений с обоими типами структуры. Соединения со структурой В-типа имеют меньшую пластичность и большую твердость, чем соединения А-типа. Расчет коэффициента теплопроводности из упругих модулей показывает, что наименьшей теплопроводностью должны обладать силикаты R_2SiO_5 с $R=Pr, La$.

В четвертой главе исследуется монокристалл манганита висмута $BiMnO_3$: кристаллическая структура и колебательные спектры для уточнения имеющихся в литературе данных, а также с целью показать применимость подхода, разработанного для силикатов, к другим низкосимметричным соединениям.

Из расчетов параметров кристаллической структуры показано, что манганит висмута обладает моноклинной центросимметричной структурой с пространственной группой $C2/c$, а не $C2$, как предполагалось в ранних работах.

Проведено сравнение данных для мод рассчитанного колебательного спектра (ИК и КРС) с экспериментальными, а методом изотопического сдвига определены участвующие в колебаниях ионы. Показано, что в КР-активных колебаниях не принимают участия часть ионов Mn.

В единой первопринципной модели построена карта зарядовой плотности, свидетельствующая о наличии электрической поляризации с антисегнетоэлектрическим упорядочением дипольных моментов, что объясняет отсутствие сегнетоэлектрического эффекта в объемных BiMnO_3 . Рассчитано значение магнитного момента иона Mn^{3+} в манганите висмута для разных типов магнитного состояния и показано, что наименьшую энергию имеет высокоспиновое состояние $s=2$ иона Mn^{3+} .

В заключении диссертации приводятся выводы по всем результатам работы и предложены возможные пути дальнейшего развития темы.

Научная новизна диссертационной работы

Научная новизна работы состоит в разработке подхода для расчета структурных, колебательных и упругих свойств низкосимметричных кристаллов на основе первопринципных расчетов, позволившем:

- идентифицировать спектры комбинационного рассеяния, подтвердить и дополнить имеющиеся экспериментальные данные, том числе по упругим свойствам, для пиросиликата лютеция $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и оксиортосиликата лютеция Lu_2SiO_5 ;
- впервые рассчитать параметры кристаллической решетки, спектры КРС, упругие модули, параметры упругих свойств, акустические параметры и коэффициент теплопроводности ряда оксиортосиликатов R_2SiO_5 , в которых редкоземельный ион R меняется от La до Yb, и указать пути поиска материалов для термобарьерных покрытий;
- подтвердить centrosymmetric моноклинную структуру манганита висмута BiMnO_3 , впервые рассчитать спектры ИК и КРС, показать наличие дипольного момента в кристалле, объяснить отсутствие сегнетоэлектрического эффекта и получить из первопринципных расчетов значение магнитного момента.

Научная и практическая значимость работы состоит в возможности с использованием предложенного подхода интерпретировать и/или уточнять

имеющиеся экспериментальные данные по структуре, колебательным спектрам, упругим и магнитным свойствам, а также прогнозировать свойства низкоразмерных систем, что ряде случаев позволяет избежать от необходимости проведения огромного количества экспериментальных процедур.

Достоверность результатов и обоснованность защищаемых положений обеспечивается использованием известных, хорошо апробированных методов расчета, проверенного программного обеспечения, а также согласованностью результатов, полученных в едином подходе, с целым набором экспериментальных данных. Основные результаты работы апробированы на многочисленных международных и всероссийских конференциях, защищаемые положения в полной мере опубликованы в 4 статьях, в журналах, соответствующих перечню ВАК и индексируемых в базах Scopus и Web of Science.

Оценка содержания и оформления диссертации

В целом диссертационная работа представляет собой единое исследование, объединенное одной целью. Структура работы согласуется с задачами, поставленными автором работы. Диссертация написана хорошим, грамотным языком и представляет собой практически завершенную работу. По объему и оригинальности полученных результатов, достоверности, научной и практической значимости выводов диссертация Назипова Д.В. удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

При анализе текстов автореферата и диссертации были сформулированы следующие **замечания**:

1. Название диссертационной работы «Первопринципное исследование структурных, колебательных и упругих свойств низкосимметричных кристаллов с редкоземельной подрешеткой» уже, чем фактическое содержание диссертации. В частности, оно не отражает представленные результаты по исследованию манганита висмута, который не является материалом с редкоземельной подрешеткой. При этом именно результаты исследования указанного материала подтверждают широкую применимость разработанного автором подхода для расчета свойств низкосимметричных систем.
2. В положениях, выносимых на защиту, в п.2 написано «Впервые рассчитан спектр КРС Lu_2SiO_5 и предложена возможность новой интерпретации экспериментального спектра». В тексте диссертации (в главе 3) не обсуждаются

другие интерпретации спектра КРС, существовавшие до работы автора, лишь во введении к главе 3 отмечается «Авторы работы [10] провели детальное экспериментальное исследование спектра комбинационного рассеяния света оксиортосиликата Lu_2SiO_5 ... и предложили идентификацию спектра». На мой взгляд, если предложенная Назиповым Д.В. интерпретация отличается от данной в [10], этому следовало больше уделить внимания при обсуждении результатов и, возможно, отметить в выводах к главе 3.

3. Затруднено восприятие главы 3. Эта глава в своей первой части включает результаты первопринципных расчетов свойств оксиортосиликата лютеция методом, разработанным при исследовании пиросиликата лютеция, и сравнение полученных данных с имеющимися в литературе из которого следует применимость разработанного подхода для широкого класса силикатов. Вторая часть главы содержит данные для ряда R_2SiO_5 с различными редкоземельными ионами, для которых экспериментальные данные отсутствуют. Большой набор данных, полученных во второй части главы, несомненно, важен, поскольку эти данные получены впервые и позволяют указать пути поиска материалов с требуемыми характеристиками, а также могут служить эталоном для сравнения экспериментальных данных, которые, возможно, будут получены в будущем, но отвлекает внимание от результатов первой части главы. Считаю, что целесообразно было бы разделить главу 3 на две отдельные главы: по Lu_2SiO_5 и R_2SiO_5 .
4. В главе 3 при описании результатов расчетов с использованием функционала WC1LYP отмечается, что были проведены расчеты с использованием других функционалов, которые отличаются долей обмена Хартри-Фока. Автор на стр. 52 пишет «Показано, что расчет в различных гибридных функционалах приводит к незначительным изменениям и общему сдвигу частот в спектре.», а на стр. 54 «Лучшее согласие с экспериментом ... достигается при использовании функционала WC1LYP, который показал хорошие результаты и для пиросиликата лютеция», из чего следует, что доля обмена Хартри-Фока имеет значение при получении результатов, близким к экспериментальным. При этом обсуждение влияния этого параметра отсутствует.

Указанные замечания не снижают общей ценности работы и не влияют на её положительную оценку. Считаю, что диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, обладающую методической, теоретической и практической значимостью.

Диссертационная работа Назипова Дмитрия Валерьевича «Первопринципное исследование структурных, колебательных и упругих свойств низкосимметричных кристаллов с редкоземельной подрешеткой» полностью соответствует критериям пункта 9 Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Работа соответствует пункту 1 паспорта специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, отрасли «Физико-математические науки». Автор работы, Назипов Дмитрий Валерьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,

Ведущий научный сотрудник лаборатории магнитных полупроводников
ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева

Уральского отделения Российской академии наук

доктор физико-математических наук

Мостовщикова Елена Викторовна

Дата 25.02.2020

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН)

Адрес организации: 620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 18

Телефон: 8(343)378-38-10

e-mail: mostovsikova@imp.uran.ru

Подпись Е.В. Мостовщиковой заверяю

ученый секретарь ИФМ УрО РАН

кандидат физико-математических наук

И.Ю.Арапова

