

УТВЕРЖДАЮ

Директор

Института физики им. Л.В. Киренского

Сибирского отделения

Российской академии наук

бособленного подразделения

ФИЦ КНЦ СО РАН

Директор физ.-мат. наук Балаев Д. А.

«26» 02 2019 г.

### О Т З Ы В

ведущей организации

о диссертационной работе Назипова Дмитрия Валерьевича

«Первопринципное исследование структурных, колебательных и упругих свойств низкосимметричных кристаллов с редкоземельной подрешеткой»,

представленной на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Изучение структуры и динамики решетки кристаллов низкой симметрии является сложной и трудоемкой задачей как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения. При экспериментальном исследовании динамики решетки кристаллов с большим числом колебательных степеней свободы для идентификации спектральных линий проводится большое количество трудоемких измерений спектров комбинационного рассеяния света (КРС), инфракрасных спектров (ИК) в широком диапазоне температур, при различных поляризациях и геометриях рассеяния; интерпретация получаемого большого объема экспериментальных данных требует проведения модельных расчетов динамики решетки исследуемых объектов. В настоящее время развитие вычислительных мощностей и численных методов позволяет в рамках первопринципных подходов за разумное время и с хорошей точностью рассчитывать структурные параметры, колебательные спектры и упругие свойства сложных кристаллических систем. При этом важно описывать экспериментальные данные комплексным образом, то есть в рамках единого подхода достигать хорошего согласия результатов модельных расчетов с экспериментальными данными по свойствам кристаллической решетки, электронным и магнитным свойствам исследуемой системы. Проведение подобных расчетов для кристаллов с редкоземельной подрешеткой сталкивается с трудностями из-за необходимости учитывать взаимодействие большого количества электронов, что требует использования дорогостоящих и не всегда доступных вычислительных ресурсов, либо с привлечением дополнительных не всегда оправданных приближений.

Все это делает **актуальным** первопринципное исследование кристаллической структуры, колебательных спектров и упругих свойств ряда низкосимметричных кристаллических оксидов, содержащих редкоземельные ионы, выполненное в диссертационной работе Д. В. Назипова.

**Научная новизна** работы состоит в том, что в ней:

1. Впервые в рамках единого первопринципного подхода выполнено моделирование динамики решетки и спектров комбинационного рассеяния (КР) кристаллов  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , предложена интерпретация экспериментально наблюдаемых спектров этих кристаллов.
3. Впервые в рамках единого первопринципного подхода рассчитаны спектры КР ряда оксиортосиликатов  $R_2\text{SiO}_5$  ( $R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ ), рассчитаны упругие модули и предсказаны параметры упругих свойств, акустические параметры и коэффициент теплопроводности.
4. Впервые в рамках первопринципного подхода рассчитаны спектры ИК и КР монокристалла  $\text{BiMnO}_3$ , предложена идентификация спектров.

Диссертантом выполнены тщательные модельные расчеты равновесной кристаллической структуры, спектра комбинационного рассеяния света и упругих свойств кристалла пиросиликата лютеция  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Несмотря на достаточно сложную решетку и низкую симметрию этого кристалла, найденный автором первопринципный подход позволил получить структурные параметры, согласующиеся с экспериментальными данными лучше 1%. Выполнен расчет полного набора колебательных мод: их симметрия, частоты и собственные векторы, определены интенсивности соответствующих линий в спектрах КР. Следует отметить, что результаты этой части диссертации позволили объяснить ряд существовавших ранее разногласий в интерпретации спектров этого кристалла. Проведены также расчеты значений модулей упругости пиросиликата лютеция  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ; полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Выполнено также первопринципное моделирование равновесной кристаллической структуры, спектров КР и упругих свойств ряда оксиортосиликатов  $R_2\text{SiO}_5$  ( $R$  – редкоземельный ион), исследовано влияние редкоземельного иона на эти параметры. Используемая первопринципная модель дала хорошее согласие параметров структуры кристалла  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  с экспериментальными данными и удовлетворительное описание спектра комбинационного рассеяния света. Результаты расчета зонной структуры также показали хорошее согласие с экспериментом по величине запрещенной зоны. Рассчитаны упругие постоянные и модули, параметры анизотропии, коэффициент Пуассона и твердость кристалла.

Рассчитаны параметры структуры ряда оксиортосиликатов  $R_2\text{SiO}_5$  ( $R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ ). Установлено слабое влияние редкоземельной подрешетки на кремний-кислородные комплексы в структуре данных силикатов и наличие сильной ковалентной связи между ионами Si и O. Впервые рассчитаны частоты колебаний, активных в спектре КР этого ряда кристаллов, а также их упругие постоянные. Установлено, что значения всех упругих модулей в ряду увеличиваются с ростом атомного номера редкоземельного иона.

Последняя глава диссертации посвящена исследованию кристаллической структуры и колебательного спектра  $\text{BiMnO}_3$  в рамках того же первопринципного подхода, который был использован при моделировании силикатов. Результаты расчетов структурных параметров находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными; максимальное различие составило менее 1%. Проведены расчеты в и предсказан полный набор мод колебательного спектра, проведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными. Надо отметить, что имеющиеся в настоящее время данные по спектрам ИК и КР получены при существенно различных температурах на порошковых либо неориентированных образцах; таким образом, можно говорить лишь о качественном согласии результатов расчета с экспериментом. Была также проведена серия расчетов основного состояния  $\text{BiMnO}_3$  в оптимизированной структуре при различных значениях параметров, задающих спиновое состояние системы. В результате установлено, что системе энергетически выгодно оставаться в высокоспиновом состоянии.

Среди **наиболее важных результатов** работы следует отметить следующие.

- Показана возможность количественного описания в рамках единой первопринципной модели структурных, колебательных и упругих свойств низкосимметричных кристаллов с редкоземельной подрешеткой  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  и  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ .
- Впервые рассчитан спектр КР кристалла  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ , предложена интерпретация экспериментального спектра.
- Из первых принципов предсказаны упругие постоянные ряда кристаллов оксиортосиликатов  $R_2\text{SiO}_5$  ( $R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ ).
- При исследовании монокристалла  $\text{BiMnO}_3$  в рамках того же подхода выполнен расчет колебательного спектра, качественно согласующегося с экспериментальными данными, воспроизведено наличие и предсказана величина магнитного момента в подрешетке ионов висмута.

**Достоверность результатов** подтверждается использованием известных хорошо апробированных методов расчета, проверенного программного обеспечения, весьма убедительным согласием результатов моделирования с имеющимися экспериментальными структурными и спектральными данными исследованных кристаллов.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания.

1. В текстах диссертации и автореферата не указано, при каких температурах были экспериментально получены структурные данные изучаемых кристаллов, в связи с чем остается неясным, связаны ли незначительные расхождения расчетных и экспериментальных величин со спецификой используемых моделей или с тепловым расширением структуры кристалла. Расчетные спектры кристалла  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ , полученные с использованием различных моделей потенциала без учета тепловых эффектов, сравниваются с экспериментальными данными, полученными при температуре 300 К и выше, что никак не прокомментировано.

2. При анализе спектров внутренних колебаний комплексных ионов, в частности, при сравнении экспериментального и расчетных спектров кристалла  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  было бы полезно выполнить корреляционный анализ внутренних колеба-

ний свободного иона  $\text{SiO}_4^{4-}$  и иона в кристалле. Это упростило бы сравнение и сделало более обоснованным выделение диапазонов спектра.

3. Никак не комментируется, как выбиралась ширина линий рассчитанных спектров.

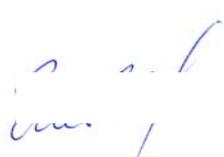
Отмеченные недостатки носят частный характер, не умаляют общей научной значимости результатов и, скорее, могут рассматриваться как рекомендации для дальнейшего развития этого направления исследований. Результаты работы достаточно широко опубликованы, докладывались на представительных конференциях и хорошо известны специалистам. Содержание диссертации соответствует специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Результаты, полученные в диссертации, достаточно полно обосновывают научные положения, вынесенные на защиту. Автореферат диссертации соответствует ее содержанию и адекватно отражает полученные результаты.

Диссертационная работа «Структурные и колебательные свойства кристаллов с подрешеткой редкоземельных ионов» является завершенной научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем критериям, предъявляемым к работам на соискание научной степени кандидата наук в соответствии с п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, и ее автор Назипов Дмитрий Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

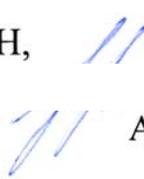
Работа обсуждалась на семинаре отдела оптики ИФ СО РАН 21.02.19, протокол № 2.

Отзыв составили:

научный руководитель ФИЦ КНЦСО РАН,  
зав. отдела оптики ИФ СО РАН,  
доктор физ.-мат. наук,  
профессор, академик РАН  
тел. +7 391 290 5039  
e-mail: shabanov@ksc.krasn.ru

  
Шабанов  
Василий Филиппович

Главный научный сотрудник ИФ СО РАН,  
доктор физ.-мат. наук, ст. н. с.  
тел. +7 908 200 4440,  
e-mail: vtyurin@iph.krasn.ru

  
Втюрин  
Александр Николаевич

Институт физики им. Л. В. Киренского  
Сибирского отделения Российской академии наук  
– обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН.  
Адрес: Россия, 660036 г. Красноярск,  
Академгородок, 50, строение № 38.  
Тел: +7 391 243-26-35, факс: +7 391 243-89-23  
e-mail: dir@iph.krasn.ru, <http://kirensky.ru>