

ОТЗЫВ

официального оппонента
на диссертацию Петрова Владислава Павловича

«Структурные и колебательные свойства кристаллов с подрешеткой редкоземельных ионов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы работы

Диссертационная работа Петрова В.П. посвящена расчету колебательных спектров кристаллов, содержащих подрешетки из редкоземельных элементов (РЗ). Такие соединения находят применение как лазерные среды, люминофоры, матрицы для оптически активных ионов. В качестве объектов исследования выбран ряд РЗ титанатов $R_2Ti_2O_7$ ($R = Gd - Lu$), ряд РЗ ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Ce - Lu$), а также циклотетрагерманат кальция $Y_2CaGe_4O_{12}$ – матрица для активации РЗ элементов. Оптические спектры этих материалов определяются кристаллическим полем на редкоземельных ионах, а также существенно зависят от взаимодействия электронной и фононной подсистем. Сложность анализа колебательных спектров этих систем обусловлена тем, что они содержат более 20 атомов на элементарную ячейку и, соответственно, более 60 колебательных мод. В работе решается актуальная задача – провести первопринципные расчеты структурных, колебательных и упругих свойств кристаллов с подрешеткой редкоземельных ионов. Актуальность этих исследований обусловлена тем, что они позволяют заранее рассчитать свойства новых оптических материалов, перспективных для технических приложений.

Актуальность исследований подтверждается и тем, что работа В.П. Петрова поддерживалась стипендиями Правительства РФ, Губернатора Свердловской области. Он являлся соисполнителем работ по проектам Министерства образования и науки РФ, Правительства РФ, РФФИ. Петров В.П. дважды становился победителем конкурса на проведение исследований молодыми учеными УрФУ. В настоящее время он руководит проектом РФФИ мол_а, развивая тематику диссертационной работы.

Научная новизна работы:

- Моделирование РЗ титанатов $R_2Ti_2O_7$ ($R = Gd - Lu$) в рамках единой *ab initio* модели позволило выделить «маркерные» моды, несущие информацию о поведении кислорода со смещением x в позиции $48f$ (A_g , E_g , высокочастотная F_{2g}). Зависимость частот фундаментальных колебаний и упругих постоянных от гидростатического сжатия (до 25 ГПа) описывается линейной функцией. Показано, что координата x кислорода в позиции $48f$ при наложении давления не изменяется.

- Моделирование РЗ ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Ce - Lu$) в рамках единой *ab initio* модели позволило описать влияние РЗ подрешетки на геометрию структурообразующих групп, классифицировать фундаментальные колебания, установить величины LO-TO расщепления полярных мод, показать преобладающее влияние РЗ подрешетки в низколежащих A_2^1 и E^1 модах. Расчеты упругих постоянных, индекса анизотропии позволили сделать вывод о «каркасном» характере цепочек октаэдров FeO_6 , связанных с треугольниками BO_3 .

- Предложена стехиометрическая модель кристаллической структуры циклотетрагерманата $Y_2CaGe_4O_{12}$. В рамках предложенной модели описаны структурные и спектроскопические данные. Рассчитан спектр фундаментальных колебаний, проведена детальная интерпретация имеющихся ИК и КРС данных. Определены типы колебаний и диапазоны частот, характерные для структурных групп – GeO_2 , $GeOGe$ и кольца $[Ge_4O_{12}]^{8-}$. Показано, что происходит сильное

примешивание деформационных колебаний GeO_2 , GeOGe без изменения угла и деформаций кольца $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]$, к внешним колебаниям. Моделирование циклотетрагерманата $\text{Y}_2\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$ проведено впервые.

Научная значимость работы определяются новыми результатами, отмеченными выше. Полученные результаты могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных по другим изоструктурным соединениям, а также для теоретического исследования колебательных спектров в других кристаллах с РЗ подрешеткой. **Практическая значимость** результатов связана с тем, что эти исследования позволяют заранее рассчитать свойства новых оптических материалов, перспективных для технических приложений.

Достоверность результатов, степень обоснованности положений и выводов. Достоверность результатов обеспечивается использованием хорошо проверенных и апробированных теоретических моделей и методов расчета, программного обеспечения (диссертант прошел стажировку у авторов программы CRYSTAL, и по работе на высокопроизводительном кластере), а также согласием с экспериментальными данными для исследуемых соединений. Основные положения диссертации теоретически обоснованы и подтверждены публикациями, представленными в 12-ти статьях, индексируемых в международных базах (Web of Science), и в 35-ти тезисах докладов.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и обозначений, цитируемой литературы и списка публикаций по теме диссертации. Текст диссертации изложен на 154 страницах, содержит 25 рисунков и 27 таблиц.

Во введении автор обосновывает актуальность работы, формулирует ее цели и задачи, определяет научную новизну, теоретическую и практическую значимость. Во введении приведена информация о апробации полученных результатов и личном вкладе автора в работу.

Первая глава содержит описание применяемых в работе методов расчета и приближений: метода Хартри-Фока, теории функционала плотности, функционалов различных типов (LDA, GGA, гибридные), приближения псевдопотенциала. Описываются алгоритмы оптимизации кристаллической структуры, методы расчета частот фононного спектра, расщепления полярных мод, интенсивностей мод и упругих постоянных.

Во второй главе определяются оптимальные параметры расчета в программе CRYSTAL, удовлетворяющие критерию эффективности использования машинного времени. В качестве модельного объекта диссертант рассматривал кристаллы со структурой эльпасолита Cs_2NaRF_6 ($R = \text{Y}, \text{Yb}$), которые содержат 10 атомов на элементарную ячейку и, соответственно, 60 колебательных мод. В главе были определены параметры расчета (оценка кулоновских, обменных интегралов и других параметров), обеспечивающие необходимую точность расчетов динамики решетки при оптимальных затратах машинного времени.

В третьей главе в рамках первопринципного подхода был исследован ряд титановых пироксенов $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($R = \text{Gd} - \text{Lu}$), которые содержат 22 атома на элементарную ячейку и, соответственно, 66 колебательных мод. Была проведена оптимизация длин связей, это позволило определить величину смещения кислорода x , находящегося в позиции 48f. Для всего редкоземельного ряда $R = \text{Gd} - \text{Lu}$ диссертантом был проведен расчет частот фундаментальных колебаний. В этой главе мне бы хотелось отметить один интересный результат. Из всех 66 мод имеются 3 акустические моды, которые во многом определяют теплоемкость и фононный транспорт и характеризуют свойства монокристаллов в длинноволновом пределе. Диссертанту удалось от первопринципных локальных расчетов колебательных спектров во всей зоне Бриллюэна перейти к модели анизотропного континуума и показать, что титановые пироксены в длинноволновом пределе имеют кубическую симметрию и их упругие свойства определяются тремя модулями упругости (C_{11} , C_{12} и C_{44}). В

соответствии с классификацией, предложенной в работе И. Г. Кулеев, И. И. Кулеев, ФТТ 2007, Т.49, С. 422, все пироксены относятся к кубическим кристаллам с отрицательной анизотропией упругой энергии: для них параметр анизотропии, определяющий фокусировку фононов, $k-1=(C_{12}+2C_{44}-C_{11})/(C_{11}-C_{44})\approx-0.2$. Он практически совпадает со значением $k-1$ для кристаллов SrF_2 . Поэтому анизотропия теплопроводности титановых пироксенов в режиме кнудсеновского течения фононного газа будет совпадать с полученной для кристаллов SrF_2 . Расчеты упругих модулей, проведенные автором, согласуются с результатами экспериментальных работ Y. Luan (PhD Thesis, University of Tennessee, 2011) и P.R. Scott et al (High Pressure Research, 2011) и отличаются от результатов, полученных Nakanishi et al., Phys. Rev. B., 2011. одики, в рамках которой внутренние орбитали РЗ иона описываются псевдопотенциалом остова.

В четвертой главе проведен первопринципный расчет кристаллической структуры, фононного спектра и упругих свойств ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Ce} - \text{Lu}$), которые содержат 20 атомов на элементарную ячейку и, соответственно, 60 колебательных мод. Эти соединения содержат внутренние химические структуры, такие, как: треугольные группы BO_3 , и цепочки октаэдров FeO_6 . Для всего ряда $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Ce} - \text{Lu}$) была рассчитана равновесная кристаллическая структура, определены частоты и типы фундаментальных колебаний, построены ИК и КРС спектры, рассчитаны упругие постоянные. Автором были выделены диапазоны внутренних и внешних колебаний и проведена детальная калибровка (отнесение) колебаний. На основании расчета упругих постоянных, величин зарядов на связи, построены карты зарядовой плотности. Сделан вывод о каркасном характере цепочек октаэдров FeO_6 , связанных с треугольниками BO_3 . Согласие рассчитанной кристаллической структуры, частот фононного спектра, величин упругих постоянных с экспериментальными данными позволяет использовать полученные результаты для дальнейших исследований изоструктурных боратов.

В пятой главе исследуются колебательные спектры циклотетрагерманата кальция $\text{Y}_2\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$. Это наиболее сложное соединение из исследованных диссертантом. Оно содержит 38 атомов на элементарную ячейку и, соответственно, 114 колебательных мод. Причем эти соединения содержат внутренние химические структуры, такие, как: кольца $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]$, группы GeO_2 , GeOGe . Диссертант проявил не только завидное упорство, но и талант в исследовании таких сложных соединений. Моделирование этой структуры было проведено впервые. В рамках стехиометрической модели им была оптимизирована кристаллическая структура, исследован и интерпретирован сложный профиль экспериментальных спектров ИК и КР. Расчеты проведены с использованием различных типов функционалов плотности, а также методом Хартри-Фока. При этом все расчеты дали совпадающие результаты. Были определены области внутренних колебаний $\text{Y}_2\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$, соответствующие группам GeO_2 , GeOGe , кольцу $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]$. В работе отмечается сильное «примешивание» внутренних колебаний к внешним, что неудивительно для сложных кольцевых структур. Предложенную диссертантом интерпретацию колебаний можно считать вполне успешной. В заключении сформулированы основные результаты работы и предлагаются перспективы дальнейших исследований.

По тексту диссертационной работы можно сделать ряд замечаний.

1. Диссертационная работа перегружена многочисленными сокращениями и аббревиатурами. Хотя все они определены в первой главе, однако следовало бы в конце введения привести на отдельной странице (или страницах) список сокращений и обозначений. Читая четвертую или пятую главу оппоненту (или читателю) необходимо возвращаться к первой, чтобы найти, что-такое: «GGA, PBE, PBE0 или B3LYP».
2. В работе встречается использование терминов не характерных для русского языка: на странице 38 в предложении: «В соответствии с нотацией [35, 36] и других авторов...» следовало бы использовать слово «обозначениями». «В соответствии с обозначениями [35, 36] и других авторов...» Звучит лучше.

3. После столь сложных расчетов спектров было бы интересным рассчитать плотность фононных состояний и теплоемкость исследуемых материалов.

Общее заключение по диссертации

Переходя к общей оценке работы, можно констатировать, что диссертация в целом является актуальным и достоверным научным исследованием, имеющим как фундаментальное, так и прикладное значение. Содержание диссертации соответствует п.1 Паспорта научной специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, отрасли «физико-математические науки». Результаты, полученные в диссертации, достаточно полно обосновывают научные положения, вынесенные на защиту. Автореферат диссертации соответствует ее содержанию и адекватно отражает полученные результаты. Отмеченные недостатки не снижают общей положительной оценки работы.

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

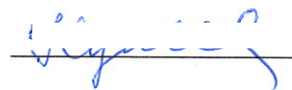
Официальный оппонент:

Кулеев Игорь Гайнитдинович,

доктор физико-математических наук,

старший научный сотрудник,

главный научный сотрудник лаборатории
кинетических явлений



Дата: 01.06.2017 г.

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук»

Адрес организации: 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

Телефон: (343) 378-37-81

e-mail: kuleev@imp.uran.ru



Подпись Кулеева
заверяю
Руководитель общего отдела
Н.Ф.Лямина
"01" "06" 20 17 г.