



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ)

ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002,
факс: +7 (343) 375-97-78; тел.: +7 (343) 374-38-84
контакт-центр: +7 (343) 375-44-44, 8-800-100-50-44 (звонок бесплатный)
e-mail: rector@urfu.ru, www.urfu.ru
ОКПО 02069208, ОГРН 1026604939855, ИНН/КПП 6660003190/667001001

27 СЕН 2017

№ 05-19/1-133

На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по науке
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
канд. физ.-мат. наук, стар. науч. сотр.
Кружаев Владимир Вениаминович



26 «сентября» 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу ПОПОВА Николая Валерьевича «Расчет электронной структуры редкоземельных ионов во фторидных кристаллах с учетом релятивистских эффектов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Актуальность темы исследования

В настоящее время для решения фундаментальных задач оптической спектроскопии активированных широкозонных фторидов большое внимание уделяется изучению электронной структуры дефектных центров на основе редкоземельных элементов. Подобным исследованиям посвящено множество работ теоретического и практического характера. Тем не менее до сих пор остается актуальным описание особенностей возбужденных $4f^n5d^m$ -состояний редкоземельных ионов в зависимости от структурного типа их кристаллического окружения.

Для более точного понимания процессов в системе дефект-кристалл, а также возможности корректировки свойств изучаемой структуры необходимо

интерпретировать полученные экспериментальные данные с использованием современных расчетных методов, включающих квантово-химические подходы. Описание из первых принципов позволяет строить адекватную модель электронной структуры точечного редкоземельного включения с учётом различных поправок: влияние окружения, скаляр-релятивистские и спин-орбитальные поправки, динамическая и статическая корреляции. Повышенная точность необходима для сравнения экспериментальных и теоретических данных в ходе количественного анализа спектров оптического поглощения и фотолюминесценции.

Целью диссертационной работы являлось изучение электронной структуры редкоземельных дефектов с учетом их окружения во фторидных кристаллах на основе скаляр-релятивистских и спин-орбитальных поправок. Для достижения указанной цели был решен ряд научно-практических **задач**, необходимых для моделирования электронной структуры методами квантовой химии с привлечением указанных поправок.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 93 наименований. Общий объем диссертация составляет 88 страниц, включая 32 рисунка, 16 таблиц и 2 приложения.

Первая глава носит обзорно-аналитический характер. Она посвящена объектам исследования – редкоземельным центрам во фторидных кристаллах и их спектральным характеристикам. Среди рассматриваемых объектов выделены кубические и тетрагональные центры Ce^{3+} в кристалле CaF_2 , кубические центры Ce^{2+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 , центры Sm^{2+} в кристалле LaF_3 .

В главе приведена характеристика переходов, специфических для каждой из рассматриваемых систем. Показано, что менее изучены с экспериментальной и теоретической точки зрения переходы, которые лежат в ультрафиолетовой и вакуум-ультрафиолетовой областях.

Обсуждаются результаты эмпирических и неэмпирических расчётов

эффектов смешивания по спину электронных состояний редкоземельного иона Ce^{2+} . Кроме того, в главе рассматриваются центры Sm^{2+} в кристалле LaF_3 , которые перспективны для применения в сцинтилляторах, лазерах и оптоволоконных материалах. В главе представлен анализ большого количества экспериментальных работ, в которых исследовались оптические спектры и электропроводность в зависимости от концентрации примесных ионов. Показано, что анионные вакансии Sm^{2+} создают несколько уровней в запрещенной зоне кристалла LaF_3 .

Во *второй главе* описан используемый теоретический инструментарий квантовой химии. Приведены основные подходы и расчетные методики диссертационных исследований, среди которых адиабатическое приближение, методы решения многоэлектронного уравнения Шредингера, многоконфигурационные методы, методы учёта динамической корреляции, метод встроенного кластера.

В *третьей главе* представлены результаты моделирования электронной структуры дефектов на основе редкоземельных ионов церия в кристаллах CaF_2 и SrF_2 . Рассмотрены центры с кубической и тетрагональной симметрией, с помощью которых произведена калибровка комплекса квантово-химических методов. Показано, что полученные данные хорошо согласуются с экспериментом.

Интерпретировано расщепления уровней для кубических центров Ce^{3+} в кристалле CaF_2 за счет понижения симметрии и наличия эффекта Яна-Теллера, что находит свое проявление в спектрах оптического поглощения. Для дефектов на основе ионов Ce^{2+} также была построена теоретическая модель, которая согласуется с результатами расчёта методом кристаллического поля. Проанализированы общие особенности поведения кубических центров Ce^{2+} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 .

Четвертая глава содержит результаты теоретического моделирования электронной структуры редкоземельного центра Sm^{2+} в матрице LaF_3 . Для подтверждения гипотезы о природе зарядового компенсатора были проведены

квантово-химические расчеты.

Расчеты структуры редкоземельного центра и его окружения выполнены методом встроеного кластера в неперриодическом приближении и методом теории функционала плотности в приближении периодической суперячейки. Получен расчетный спектр оптического поглощения, который удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Установлено, что уширенная бесструктурная полоса 16600 см^{-1} обусловлена электронным переносом между основным состоянием двухвалентного центра Sm^{2+} и анионной вакансией с последующим формированием F-центра. Апробированный в главе метод может быть использован для расчета электронной и пространственной структуры различных собственных и примесных дефектов в кристалле LaF_3 .

В **Заключении** сформулированы основные результаты диссертационной работы, которые свидетельствуют о решении поставленных задач.

К числу наиболее значимых результатов диссертационной работы, обладающих **научной новизной**, относятся следующие:

1) Теоретически проанализированы эффекты понижения симметрии кубического центра Ce^{3+} в кристалле CaF_2 до тригональной. В рамках развитого подхода рассчитаны энергии для серии соответствующих оптических переходов в сравнении с независимыми экспериментальными данными.

2) Расчетными методами подтверждена энергетическая возможность существования центров Ce^{2+} с кубической симметрией в кристаллах SrF_2 .

Достоверность основных научных результатов и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечена использованием апробированных методов теоретического моделирования электронной структуры дефектов в кристаллах, применением программных пакетов квантово-химических расчётов Molcas и PC Gamess Firefly, а также сравнением полученных результатов с данными других исследователей. Выводы, сделанные в диссертации, не противоречат современным научным представлениям.

Практическая значимость диссертационной работы Попова Н.В, заключается в построении моделей электронной структуры центров на основе редкоземельных ионов во фторидных кристаллах. Результаты выполненного моделирования могут быть использованы для интерпретации известных экспериментальных данных, а также для предсказания свойств новых функциональных материалов с заданной структурой.

Основные результаты диссертационных исследований апробированы на 3 международных конференциях, опубликованы в 5 работах, в том числе в 2 научных статьях в рецензируемых журналах из Перечня ВАК РФ и индексируемых в международных базах научного цитирования Web of Science и Scopus.

К представленной работе имеются следующие **замечания и вопросы**:

1) В тексте диссертации (главы 3 и 4) недостаточно обоснован выбор атомных (псевдо-)потенциалов, используемых в расчетах (потенциал Букингема, AIMP, VNLYP и др.). Сравнение результатов моделирования с разными потенциалами приводится лишь в четвертой главе, но для разных методов – DFT и встроеного кластера. В то же время выбор потенциала может оказывать значительное влияние на тонкую структуру и положение энергетических уровней дефекта.

2) Как автор может объяснить заметное расхождение расчетных и экспериментальных энергий переходов в диапазоне $10000 - 13000 \text{ см}^{-1}$, которое наблюдается на рис. 3.6 диссертации и на рис. 4 автореферата?

3) В приведенной формулировке первый пункт научной новизны представляется очевидным. На наш взгляд, влияние понижения симметрии различных дефектных центров в кристаллах на их спектр оптического поглощения не вызывает сомнений и для CaF_2 обсуждалось ранее, например: Егранов А.В. и др., Радиационное дефектообразование в кристаллах фтористого стронция и кальция, активированных двухвалентными ионами кадмия или цинка. ФТТ, 2008, т. 50, вып. 9, с. 1672; Nicoara I. and Stef M. Study of Na^+ ions influence on the charge compensating defects in $\text{CaF}_2:\text{YbF}_3$ crystals using dielectric

relaxation. Eur. Phys. J. B, 2012, 85, p. 180. и др.

4) Глава 4 неудачно структурирована, в ее составе выделен единственный раздел 4.1.

5) Текст диссертации содержит ряд опечаток, несогласованностей, небрежностей и стилистических неточностей. Например:

– Стр. 10 «...4f-состояния расщепляются на T_{1u} , T_{2u} , A_{1u} ; ...»

– Стр. 59 «...что согласуется с расчётами, использующие эмпирический гамильтониан кристаллического поля ...»

– Стр. 65 «Одно из возможных интерпретаций данной полосы в спектре...»

– В качестве поспешной опечатки, которая существенно искажает смысл написанного, особенно отметим имеющуюся на стр. 9 автореферата: «Среди теоретических основ, на которые опирается работа, в данной главе освящены следующие: адиабатическое приближение, методы ...».

– Текст изобилует сложносоставными предложениями, что порой затрудняет понимание авторской мысли и не способствует ясному восприятию представленных результатов. Например: на стр. 16 «Следующий уровень, расположенный выше по энергии от основного состояния – 3T_1 , имеющий схожую с предыдущим $4f5d$ конфигурацию, который в спин-орбитальном рассмотрении расщепляется в инвертированный мультиплет, имеющий 5-кратно вырожденных по энергии компонент, расположенный ниже 1T_2 .»

– Как автор может количественно оценить «примерно одинаковую смесь», о которой пишет на стр. 16 «Этот уровень состоит из примерно одинаковой смеси состояний, происходящих от T_1 и T_2 -компонент f -электрона и E -компонент d -электрона.»?

Заключение

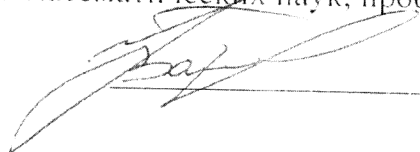
Высказанные замечания и вопросы не снижают общей положительной оценки диссертационного исследования. Диссертация ПОПОВА Николая

Валерьевича является законченной научно-квалификационной работой. Работа содержит новые научные результаты, которые имеют существенное значение для решения фундаментальных задач физики конденсированного состояния и связаны с анализом особенностей электронной структуры дефектных центров на основе редкоземельных ионов в матрице фторидных кристаллов. Полученные в ней результаты и развитый подход могут быть использованы в научных организациях со смежной тематикой исследований: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», ФГБУН «Институт химии твердого тела» УрО РАН, НИЦ «Курчатовский институт». Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Диссертационная работа «Расчёт электронной структуры редкоземельных ионов во фторидных кристаллах с учётом релятивистских эффектов» соответствует паспорту специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, удовлетворяет требованиям п.9 Положения «О присуждении ученых степеней», а ее автор, ПОПОВ Николай Валерьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв обсужден и одобрен на расширенном научном семинаре кафедры физических методов и приборов контроля качества Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», протокол № 2 от 21 сентября 2017 г.

Зав. кафедрой физических методов
и приборов контроля качества,
доктор физико-математических наук, профессор



Вайнштейн Илья Александрович
21.09.2017 г.

Вайнштейн Илья Александрович
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19,
УрФУ, ФТИ, кафедра ФМПК,
тел.: +7 343 375 93 74
e-mail: i.a.weinstein@urfu.ru

Диссертация -7-
защита по специальности 01.04.07 - физика
конденсированного состояния