

УТВЕРЖДАЮ
Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Казанского
физико-технического института
им. Е.К.Завойского Казанского
научного центра РАН



академик РАН

К.М. Салихов

» 09. 2014

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
Фокина Андрея Владимировича «Парамагнитный резонанс и модели
высокоспиновых центров в кристаллах структуры флюорита, галлата лантана
и германата свинца», представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика
конденсированного состояния

Актуальность темы диссертации

Известно, что наличие дефектов в реальных кристаллах может значительно влиять на их свойства и тем самым определять дальнейшее практическое применение происходящих в них процессов. В связи с этим весьма актуальной является задача изучения дефектной структуры. Для этой цели отлично подходят спектроскопические методы исследования вещества, из которых наиболее гибким и информативным является метод магнитного резонанса.

Работа Фокина А.В. посвящена исследованиям электронного парамагнитного резонанса высокоспиновых примесных дефектов в монокристаллах германата свинца, твердых растворов со структурой флюорита $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M - Ca, Cd; R - Y, Gd$) и галлата лантана. Кристаллы, образцы которых исследуются в работе, представляют интерес как с научной, так и практической точки зрения. В связи с этим исследования природы и структуры дефектов, существенно влияющих на характеристики материала, несомненно важны. Одной из целей работы являлась апробация так называемой суперпозиционной модели параметров начального расщепления высокоспинового центра, претендующей на получение связи между спектроскопическими параметрами и координатами лигандного окружения.

Основные результаты работы, сформулированные в виде защищаемых положений, свидетельствуют о том, что поставленная цель в работе достигнута:

1. *Оценка знаков параметра b_{20} для тригонального и слабоинтенсивного моноклинного центров Gd^{3+} в спектре $Cd_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$ в рамках суперпозиционной модели.*

Автором осуществлена попытка произвести оценку параметров начального расщепления в рамках суперпозиционной модели для структурно сложного объекта – встроенного в решетку кластера дефектов, с привлечением данных, полученных в результате моделирования структуры кластера (оболочечная модель в приближении парных ионных взаимодействий). Указанные результаты являются новыми и опубликованы в работах [А6-А9 в автореферате].

2. *Структурная модель парамагнитного центра, обуславливающего существование сигналов-сателлитов кубического центра Gd^{3+} в ЭПР спектрах кристаллов $Ca_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$.*

На основании оценок в рамках суперпозиционной модели автором предложен вариант парамагнитного центра, объясняющий существование обнаруженных сигналов. Новизна подтверждена публикацией [А4]. Достоверность обеспечивается применением высокоинформативного метода ЭПР и использованием хорошо известной суперпозиционной модели Ньюмана для оценок параметров начального расщепления.

3. *Результаты исследования методом ЭПР кристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}:Fe^{3+}$, отожженных в хлор-, бром- и фторсодержащей атмосфере. Описание сигналов-сателлитов тригонального центра Fe^{3+} и предложенная структурная модель этих парамагнитных центров – димерные центры $Fe^{3+}-Cl^-$, Br^- , O^{2-} .*

Установление роли внедренных ионов галогенов в образовании димерных парамагнитных центров, их описание и построение структурной модели можно считать научно значимым результатом. Результаты исследований опубликованы в работах [А3, А5, А13, А16, А17, А18, А19].

4. *Обнаруженное изменение зарядового состояния примесных ионов меди в $Pb_5Ge_3O_{11}:Fe^{3+}$ при отжиге в хлор- и бромсодержащей атмосфере.*

Интересный результат, впервые установлен и опубликован в работах [А5, А18, А19].

5. *Вероятные реализации моделей центров $Gd^{3+}-Si^{4+}$, обуславливающих расщепление ЭПР спектра одиночного иона Gd^{3+} в кристаллах $Pb_5(Ge_{0.85}Si_{0.15})_3O_{11}$.*

Из анализа соотношения интенсивностей, температурных зависимостей параметров спектра исследованных центров и оценок в рамках суперпозиционной модели делаются выводы относительно возможной микроскопической структуры наблюдаемых парамагнитных центров. Является новой информацией о строении парамагнитных центров в германате свинца с примесью кремния [А2, А11, А15].

6. *Вывод о типе фазового перехода в галлате лантана исходя из исследования температурного поведения ЭПР спектра. Полученные в рамках суперпозиционной модели параметры начального расщепления второго ранга для парамагнитных центров Gd^{3+} в двух фазах галлата лантана. Оценка адекватности двух вариантов аппроксимаций суперпозиционной модели для параметров второго ранга при описании начальных расщеплений для иона гадолиния в перовскитоподобных кристаллах.*

Информация о парамагнитных центрах в двух фазах кристалла галлата лантана использована для апробации модификации известной полуэмпирической суперпозиционной модели для параметров начального расщепления. Полученные оригинальные результаты впервые опубликованы в работах [A1, A10, A12, A14].

Диссертантом вынесены на защиту шесть развернутых и достаточно полно отражающих достигнутые результаты научных положений. Защищаемые положения оригинальны и достаточно обоснованы. Выводы подтверждены экспериментальными данными, теоретическими оценками, согласованностью с литературными данными и общепринятыми физическими моделями. Оценки параметров начального расщепления в работе проводятся в рамках хорошо известного полуэмпирического подхода - суперпозиционной модели Ньюмана.

Полученные результаты, несомненно, обладают новизной и практической значимостью, расширяют существующие на сегодняшний момент сведения о дефектной структуре исследуемых соединений и могут быть использованы для расчетов и оценок, а также в справочниках, монографиях и учебных пособиях. Апробация суперпозиционной модели в модификации Левина для параметров начального расщепления Gd^{3+} в рассмотренных перовскитоподобных соединениях позволяет надеяться на возможность дальнейшего успешного применения данной аппроксимации в изоструктурных соединениях.

По теме вошедших в диссертационную работу исследований автором опубликовано 6 работ в рецензируемых периодических изданиях, из которых 5 входит в Перечень ВАК РФ. Результаты исследований докладывались на 13 международных и всероссийских конференциях. Все это дает основание говорить о достаточной апробации результатов диссертационной работы.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 120 страниц, включая 37 рисунков, 18 таблиц и библиографию из 115 наименований.

Диссертация (первая глава) содержит достаточно подробный и обстоятельный литературный обзор, отражающий основные результаты исследований свойств, кристаллической и дефектной структуры изучаемых монокристаллов на момент выполнения работы, а также описание

используемых методов. Следует отметить, что обзор и анализ литературы хорошо систематизированы и изложены профессиональным языком.

Вторая глава посвящена краткому описанию методики измерений и обработки экспериментальных данных. Приводятся характеристики и особенности использованного оборудования.

Остальные разделы содержат результаты оригинальных исследований.

Достоверность полученных результатов обеспечивается комплексным подходом к постановке исследований, использованием апробированных методов, применением современного аттестованного оборудования и аккуратной обработкой полученных экспериментальных результатов.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. На рис. 1.5 в первой главе диссертации и на рис. 3 автореферата на приведенном графике отсутствуют цифровые подписи на оси ординат.
2. Из текста главы о кластерах в твердых растворах CdF_2 можно сделать вывод о том, что они обладают избыточным электрическим зарядом относительно исходной флюоритовой решетки. Наблюдаются ли сигналы ЭПР гадолиния в заряженных кластерах и, если да, то каким образом осуществляется компенсация заряда?
3. Что подразумевается под «монокристалличностью по внешнему виду» на странице 14 диссертации?
4. В первой главе диссертации говорится, что фазовый переход в галлате лантана, легированном марганцем (концентрация диоксида марганца в шихте при выращивании 0.5 моль. %) происходит при температуре 430 К. Тот же вывод можно сделать исходя из данных таблицы 6.1. Однако согласно рисункам 6.1, 6.2, 6.4 температура фазового перехода для образца с такой концентрацией марганца составляет 450 К. Чем можно объяснить это несоответствие?
5. На странице 60 фигурирует параметр T_0 , а определение этого параметра приводится на стр. 65.
6. В подписи к рисунку 4.4 параметры ΔT и δT должны быть пропорциональны (как указано на странице 65), а не равны указанным выражениям. В противном случае они не могут иметь размерности величин магнитного поля.

Однако отмеченные недостатки не влияют на высокую оценку диссертационной работы.

Общее заключение

Диссертационная работа А.В. Фокина несомненно является оригинальным и законченным исследованием. Представленные в ней результаты достоверны, практически значимы и достаточно апробированы в научных изданиях.

Диссертация Фокина А.В. «Парамагнитный резонанс и модели высокоспиновых центров в кристаллах структуры флюорита, галлата лантана и германата свинца» отвечает всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям физико-математического профиля,

соответствует специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, а автор – Фокин Андрей Владимирович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертационная работа докладывалась и обсуждалась на расширенном научном семинаре лаборатории Радиоспектроскопии диэлектриков. Отзыв утвержден Ученым Советом (протокол № 25 от 10 сентября 2014 г.) Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук (КФТИ КазНЦ РАН) по адресу 420029, Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7, тел. (843) 272-05-03, факс (843) 272-50-75 e-mail: phys-tech@kfti.knc.ru

Заместитель директора по научной работе
Казанского физико-технического
института Казанского
научного центра РАН,
зав. лабораторией
радиоспектроскопии диэлектриков,
доктор физ.-мат. наук,
профессор



Тарасов Валерий Федорович

Старший научный сотрудник лаборатории
радиоспектроскопии диэлектриков
Казанского физико-технического
института Казанского
научного центра РАН,
кандидат физ.-мат. наук



Шакуров Гильман Султанович