

УТВЕРЖДАЮ

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

академик.  Салихов К.М.

« 11 » сентября 2014 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Ивачева Александра Николаевича «Магниторезонансные исследования дефектной структуры монокристаллов сегнетоэлектрического германата свинца», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Актуальность темы

Диссертационная работа А.Н. Ивачева посвящена изучению методом электронного парамагнитного резонанса точечных дефектов в двух кристаллах, а именно определению их локализации, валентного состояния, типа зарядовой компенсации и др. Способность таких дефектов в значительной степени изменять свойства веществ широко используется в современной науке и технике. Объектом исследования диссертации являются монокристаллы сегнетоэлектрического германата свинца $Pb_5Ge_3O_{11}$, которые помимо, ставшего уже традиционным, использования в различных тензо- и термодатчиках рассматриваются также как перспективная среда хранения голографической информации. При этом дифракционная эффективность их рефракционной решетки с малым временем построения оказалась сравнима с аналогичным показателем популярного в голографии ниобата лития.

Другим объектом исследования выступили монокристаллы хлорида рубидия свинца $RbPb_2Cl_5$. Данные вещества используются в качестве активной среды для

твердотельных лазеров и магистральных усилителей в оптоволоконных сетях связи.

В связи с этим, проведенные А.Н. Ивачевым магниторезонансные исследования парамагнитных центров матричного свинца (Pb^{3+}) и примесного гадолиния (Gd^{3+}) в кристаллах $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ а также редкоземельных ионов в кристаллах RbPb_2Cl_5 являются актуальными как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка цитируемой и авторской литературы. Общий объем работы составляет 105 страниц, включая 47 рисунков, 8 таблиц и библиографию из 79 наименований.

В первой главе приведен обзор литературы и основные результаты исследований кристаллической и дефектной структуры сегнетоэлектрического германата свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Следует отметить, что обзор и анализ литературы являются достаточно полными и глубокими, материал систематизирован и изложен профессиональным языком.

Во второй главе приводится краткое описание методики измерений и обработки экспериментальных данных. Описывается методика компьютерной оптимизации параметров спинового гамильтониана и расчета угловых зависимостей резонансного спектра. Приводятся описание и характеристики использованных в работе спектрометров EMX Plus Bruker и РЭ-1301.

Используемое в работе высокоточное оборудование и методики обработки данных позволили автору получить детальное и исчерпывающее представление о структуре энергетического спектра и симметрии окружения исследуемых парамагнитных ионов.

В третьей главе описано исследование в монокристаллах германата свинца ЭПР фотоиндуцированных ионов свинца Pb^{3+} . Методом ЭПР определены параметры суперсверхтонкого взаимодействия ионов трёхзарядного свинца с дальними ядрами ^{207}Pb . Сделан вывод о преимущественной локализации перезаряжаемых под действием света ионов свинца.

В четвертой главе дальнейшим исследованиям подверглись образцы германата свинца, легированные фтором, показавшие наиболее интенсивную

перезарядку ионов Pb^{2+} под действием света. В ходе работы при отжиге кристаллов германата свинца во фторсодержащей атмосфере помимо изученных ЭПР сигналов автором диссертации был обнаружен новый спектр неизвестных триклинных центров. Показано, что эти центры представляют собой ионы гадолиния, ассоциированные с ионами фтора, заместившими один из ближайших ионов кислорода.

В пятой главе были рассмотрены два необычных ЭПР сигнала в спектре кристаллов твердых растворов $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ с примесью Gd. Первый – дополнительный сигнал, возникающий вблизи пересечения угловых зависимостей положений переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ трехзарядного гадолиния, был объяснен селективным усреднением их спиновых пакетов. Второй (сигнал $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ с аномальной формой) – наличием кросс-релаксации между резонансами комплексов Gd-Si.

В шестой главе проведен анализ спектра ионов Gd^{3+} в кристаллах $RbPb_2Cl_5$. На основании полученных в ходе компьютерной оптимизации и рассчитанных в рамках суперпозиционной модели Д. Ньюмана параметров спин-гамильтониана был сделан вывод о позиции преимущественной локализации редкоземельных ионов в кристаллах хлорида рубидия свинца.

Научная новизна и достоверность защищаемых положений

Диссертантом вынесено на защиту четыре научных положения. Защищаемые положения достаточно полно отражают достигнутые результаты.

Первое защищаемое научное положение касается исследования фотоиндуцированных матричных ионов трехзарядного свинца. Научная новизна этого положения заключается в том, что позиция перезаряжаемых под действием света ионов Pb^{2+} была определена впервые. Также впервые было сделано и обосновано предположение о наличии нескольких типов электронных ловушек, захватывающих электрон в процессе фотоиндуцированной перезарядки ионов свинца.

Второе защищаемое научное положение получено на основании анализа ориентационного поведения спектра димеров $Gd^{3+}-F^-$. Полученные в ходе компьютерной оптимизации параметры спинового гамильтониана, использованные в расчетах суперпозиционной модели, позволили впервые определить

локализацию примесных ионов фтора в кристаллах $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$. Помимо этого автором была предложена модель зарядовой компенсации ионов $\text{Gd}^{3+}\text{-F}^-$ и их температурного поведения.

Третье защищаемое научное положение объясняет дополнительный ЭПР сигнал в спектре $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ вблизи $\theta \approx 40^\circ$ усреднением центральной части спиновых пакетов двух переходов ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) центров Gd^{3+} в результате спин-решеточных переходов. Данный вывод является лишь экстраполяцией полученных ранее результатов на рассматриваемый в диссертации случай.

Наблюдаемый аномально асимметричный спектр ЭПР в районе сближения переходов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ центров $\text{Gd}^{3+}\text{-Si}^{4+}$ в германате свинца в ориентации близкой $\text{V} \parallel \text{C}_3$ был объяснен автором наличием быстрых переходов между резонансами, обусловленных кросс-релаксацией. Созданное для проверки этого утверждения А.Н. Ивачевым программное обеспечение является уникальным и может быть использовано при моделировании вида ЭПР сигнала в других аналогичных исследованиях.

Четвертое защищаемое научное положение основано на исследовании угловой зависимости ЭПР спектра Gd^{3+} в кристаллах RbPb_2Cl_5 . Полученные в ходе компьютерной оптимизации параметры спин-гамильтониана позволили сделать вывод о позиции преимущественной локализации примесных редкоземельных ионов в кристаллах хлорида рубидия свинца. Результаты получены впервые и обладают научной и практической значимостью.

Достоверность полученных данных подтверждается использованием современного аттестованного оборудования, согласием с экспериментальными результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям.

Практическая значимость работы

Выполненные в ходе работы исследования вносят вклад в понимание механизма фоторефракции в кристаллах сегнетоэлектрического германата свинца. Информация о локальной зарядовой компенсации таких центров вместе с данными о концентрации фотоиндуцированных центров в кристаллах с различным содержанием примесей способствует поиску оптимальных соединений для использования в качестве носителей голографической информации.

Разработанное автором диссертации программное обеспечение, позволяющее проводить симуляцию ЭПР спектра с учетом эффекта кросс-релаксации, может быть использовано в других аналогичных исследованиях.

Полученные в последней главе диссертации данные о локализации редкоземельных ионов в кристаллах хлорида рубидия-свинца имеют практическое значение, так как подобное модифицирование соединений RbPb_2Cl_5 способно в значительной степени изменять их электро-оптические свойства.

Вопросы и замечания:

1. К формированию какого типа решеток («быстрая» или «медленная») имеют отношение перезаряжаемые под действием света ионы свинца?
2. Есть ли какие-то прямые доказательства связи образования в кристалле рефракционной картины и наличия в нем ионов Pb^{3+} ?
3. На рисунке 5.5 изображена угловая зависимость положения сигналов гадолиния, рассчитанная из гипотетических параметров спин-гамильтониана. Каким образом автор подбирал эти гипотетические параметры?
4. В главе 5, п. 5.3, говорится о том, что для учета мозаичности и компенсации недостаточного количества спин-пакетов автором при компьютерной симуляции, ширина спиновых пакетов высокополевых сигналов считалась в разы большей, чем низкополевых. О какой именно величине идет речь? И не является ли такой подход слишком простым методом сгладить неточности расчетов?

Общее заключение

Диссертационная работа Ивачева Александра Николаевича отличается новизной и достоверностью полученных результатов, их достаточной апробацией в научных изданиях, а также практической значимостью.

Диссертация Ивачева А.Н. «Магниторезонансные исследования дефектной структуры монокристаллов сегнетоэлектрического германата свинца» отвечает всем требованиям ВАК п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям физико-математического профиля, соответствует специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, а

сам диссертант – Александр Николаевич Ивачев – заслуживает присуждения
ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертационная работа была доложена и обсуждена на расширенном
научном семинаре лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков Казанского
физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН. Отзыв заслушан
и одобрен на заседании Ученого Совета Казанского физико-технического
института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, протокол № 25 от 10 сентября 2014 г.

Ведущий научный сотрудник
лаборатории радиоспектроскопии
диэлектриков Казанского физико-
технического института
им. Е.К. Завойского,
доктор физ.-мат. наук, доцент



Еремина Рушана Михайловна
reremina@ya.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
tarasov@kfti.knc.ru

Почтовый адрес КФТИ:
420029, Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7