

ОТЗЫВ

официального оппонента 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

Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей и нейтронов поставляют исчерпывающую информацию о положении в кристаллической решетке регулярных матричных атомов, но не могут обеспечить надежные данные о структуре окружения дефектов. В связи с этим при исследовании дефектов в реальных кристаллах приоритет принадлежит локальным спектроскопическим методам: оптическим исследованиям и магнитному резонансу, хотя и в этом случае имеются проблемы.

В работе А.В. Фокина для определения атомной структуры дефекта предпринимается попытка использования нескольких простых моделей различных авторов, которые связывают параметры тонкой структуры спектра ЭПР примесного парамагнитного иона с координатами окружающих ионов. Кроме того в результате проведенных измерений и их анализа получена ценная информация о природе высокоспиновых парамагнитных центров в кристаллах фторида кальция и германата свинца, представляющих как научный, так и практический интерес. В связи с этим можно утверждать, что проведенные автором рецензируемой диссертации исследования, несомненно, **актуальны**.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы -120 страниц, включая 37 рисунков и 18 таблиц.

Первая глава представляет достаточно подробный литературный обзор, отражающий основные результаты исследований свойств, кристаллической и дефектной структуры изучаемых соединений.

Вторая глава посвящена краткому описанию методики измерений и обработки экспериментальных данных, а также характеристик и особенностей используемого измерительного оборудования.

Последние четыре главы работы содержат результаты оригинальных исследований, анализ которых представлен ниже.

Заслуживающим высокой оценки, и, соответственно, **новым результатом** (глава 5) является экспериментальное определение методом парамагнитного резонанса природы триклинных центров Fe^{3+} в германате свинца, представляющих димерные дефекты, состоящие из трехзарядного иона железа, занимающего тригональную позицию свинца, и зарядокompенсирующего иона хлора, брома или кислорода, локализованных в междоузлиях структурного канала. Наличие ионов галогенов в кристалле обеспечивалось отжигами образцов в хлор-, бром- или фторсодержащей атмосфере, что позволило модифицировать характеристики материала.

Оригинальному и полезному рассмотрению возможностей суперпозиционного приближения посвящены в основном третья и шестая главы. В случае фторида кадмия с примесью иттрия, видимо, ввиду очень низкой симметрии и сложности окружения центров гадолиния используемая модель дала минимальные результаты (удалось определить лишь знак начального расщепления одного из трех парамагнитных центров). При анализе центров гадолиния в галлате лантана использование одной из версий суперпозиционной модели позволила найти (в некоторых приближениях) характерные искажения окружения, обусловленные присутствием парамагнитной примеси.

Очень интересна и достаточно обоснована модель квазикубического (тетрагонального) центра гадолиния, обнаруженного в спектре ЭПР фторида кальция с октакубическими иттриевыми кластерами (глава 3).

Важный вывод о механизме замещения германия кремнием в твердых растворах $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{0.85}\text{Si}_{0.15})_3\text{O}_{11}$ получен при исследовании парамагнитного резонанса димерных центров Gd^{3+} - Si^{4+} в этих соединениях.

Считаю, что диссертационная работа А.В. Фокина, несомненно, является **оригинальным, законченным и практически значимым** исследованием.

Результаты работы достаточно полно опубликованы (6 работ в рецензируемых периодических изданиях, из которых 5 входит в Перечень ВАК РФ. Они также представлены на 13 международных и всероссийских конференциях).

Достоверность полученных данных обеспечивается использованием современного аттестованного оборудования, использованием апробированных методов, тщательной обработкой полученных экспериментальных результатов, согласием с экспериментальными результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям.

Замечания и вопросы, возникшие при анализе диссертационной работы

1. В работе очень кратко дана характеристика исследуемых образцов, отсутствуют сведения о том, кем и как они были получены, как аттестованы на наличие примесей и на качество кристаллов (отсутствие двойникования кристаллов).
2. В разделе 5.1 описывается методика отжига образцов германата свинца в галогенсодержащей атмосфере, но не сообщается о характере герметизации ампулы.
3. На стр. 56 диссертации сообщается, что исследовались кристаллы с примесью кремния и гадолиния. А чуть ниже обсуждаются и на рис. 4.1 приводятся спектры «номинально чистых» образцов.
4. В работе встречаются неудачные фразы и смысловые неточности. В частности, на взгляд оппонента в названии диссертации допущена стилистическое упущение при перечислении объектов исследования («в кристаллах структуры флюорита, галлата лантана и германата свинца»). Следовало бы иначе сформулировать цель работы, сделав акцент *не «на исследовании...», а, например, «на установлении определенных закономерностей...», применимости модели... и т.д. на основе исследования методом ЭПР»*
5. На стр. 17 автореферата фраза «Исследование температурной трансформации ЭПР-спектра исследуемых образцов галлата лантана с примесью марганца в окрестности структурного перехода при нагревании и охлаждении показало радикальное скачкообразное изменение ЭПР-сигналов Gd^{3+} в сочетании с

наличием температурного гистерезиса и сосуществованием фаз, что убедительно свидетельствует о структурном переходе первого рода», судя по тексту диссертации, появилась в результате неосмысленного слияния двух предложений.

6. Опечатки: реферат – 12-я строка снизу на стр. 11, последняя строка на стр. 14; диссертация – подпись к рис. 6.2.

Следует заметить, что сделанные замечания и отмеченные недостатки не снижают высокой оценки диссертационной работы А.В. Фокина. 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.

Денисова Татьяна Александровна



ученый секретарь Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института химии
твердого тела Уральского отделения РАН,
ведущий научный сотрудник лаборатории
квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН
доктор химических наук

secretary@ihim.uran.ru

(343)3744845

620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91,
ИХТТ УрО РАН



Подпись Денисовой Т.А. заверяю:

ведущий специалист по кадрам
ИХТТ УрО РАН



Волкова Г.С.