

## 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

Уникальную возможность исследования природы, структуры, энергетического спектра и взаимодействия с кристаллическим окружением примесных центров в твердых телах предоставляют спектроскопические методы, наиболее гибким и информативным из которых является метод локального зондирования кристалла - метод магнитного резонанса. Использование оригинальных методик парамагнитного резонанса при изучении эффектов кристаллического поля и локальной структуры парамагнитных центров в ионных кристаллах, поиск соответствующих закономерностей и идентификация механизмов влияния кристаллического окружения на ЭПР спектры примесных ионов, решение проблемы извлечения структурной информации из спектра парамагнитного резонанса, исследование структурных фазовых переходов методом ЭПР с использованием зондов с существенно различной структурой безусловно являются **актуальными** задачами физики конденсированного состояния. Цели работы и ее задачи, сформулированные на 7 странице диссертации, определенно свидетельствуют о том, что выбранные автором направления исследований являются **новыми**.

**Научная новизна** работы А.В. Фокина заключается в уникальном для выбранного класса изучаемых объектов сочетании комплекса экспериментальных исследований структуры парамагнитных центров, выводах, следующих из теоретической интерпретации полученных результатов. При этом впервые:

- обнаружены и изучены сигналы-сателлиты кубического центра  $Gd^{3+}$ , предложена модель центра, обуславливающего появление этих сигналов в кристаллах  $Ca_{1-x-y}Y_xGd_yF_{2+x+y}$ .
- исследовано ориентационное и температурное поведение сигналов-сателлитов тригонального центра  $Fe^{3+}$ , определены параметры спинового гамильтониана, предложена структурная модель центров  $Fe^{3+}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $O^{2-}$  в кристаллах германата свинца  $Pb_5Ge_3O_{11}$  с примесью  $Fe^{3+}$ , подвергшихся отжигу в присутствии галогенов (Cl, Br, F).
- в германате свинца с примесью кремния  $Pb_5(Ge_{0.85}Si_{0.15})_3O_{11}$  обнаружены и впервые исследованы спектры ЭПР парамагнитных центров  $Gd^{3+}$ - $Si^{4+}$ , проведено обсуждение возможных моделей.
- из данных по температурной зависимости ЭПР спектров ионов  $Gd^{3+}$  определен характер структурного фазового превращения в твердых растворах галлата-манганита лантана  $LaGaO_3-LaMnO_3$ .
- исследование температурного поведения спектров ЭПР центров гадолиния в области структурного перехода слаболегированного марганцем галлата лантана позволило уточнить род фазового превращения.

Диссертационная работа Фокина А.В. посвящена важному направлению физике твердого тела - извлечения структурной информации из спектра парамагнитного резонанса, заключающуюся в нахождении соотношения между параметрами спектра и параметрами локального окружения, и состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Она изложена на 120 страницах машинописного текста. В диссертационной работе дано обоснование выбора и актуальности темы, определены направления, объекты и цели исследования.

**Первая глава** представляет подробный обзор литературы, отражающий основные результаты исследований свойств, кристаллической и дефектной структуры исследуемых монокристаллов, необходимые для раскрытия выбранной темы.

**Вторая глава** посвящена краткому описанию методики измерений и обработки экспериментальных данных, там же приводятся характеристики и особенности использованного оборудования. Предложенные методики исследования и программы обработки данных отвечают всем требованиям к постановке научного эксперимента. Современное аппаратное и программное оформление, их квалифицированное применение **достаточно для решения поставленных в работе задач.**

Последние четыре главы работы содержат результаты оригинальных исследований.

**Научная и практическая ценность работы.** Полученные в диссертационной работе результаты представляют интерес для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований структуры и динамики высокоспиновых дефектов в диэлектрических кристаллах. Полученная информация о концентрации примесных парамагнитных ионов, об их валентном состоянии, координации, локальной симметрии, гибридизации электронов и наличии в ближайшем окружении других дефектов, имеет важное практическое значение при моделировании свойств реальных кристаллов. Исследуемые в диссертационной работе Фокина А.В. кристаллы германата свинца, галлата лантана, а также твердые растворы на основе фторидов со структурой флюорита –  $\text{CdF}_2$  и  $\text{CaF}_2$  с примесью иттрия и гадолиния обладают уникальными свойствами, изучение которых важно в связи с перспективами их практического применения.

**Достоверность результатов** Достоверность всех полученных результатов обеспечивается использованием высокоинформативного метода электронного парамагнитного резонанса, проведением измерений на аттестованном оборудовании, тщательной обработкой экспериментальных данных, использованием апробированных теоретических моделей и хорошей корреляцией с литературными данными.

**Наиболее существенные результаты. Общий взгляд на работу.**

Основными итогами диссертационного исследования можно считать полученные закономерности температурных и ориентационных зависимостей спектров ЭПР локально компенсированных центров  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в германате свинца с примесью кремния, железа, галлате лантана с примесью марганца, твердых растворах со структурой флюорита на основе  $\text{CaF}_2$  и  $\text{CdF}_2$  (центры

гадолиния), а также в германате свинца с примесью железа (центры железа). Диссертационное исследование содержит богатый экспериментальный материал, связанный с изучением начальных расщеплений основного состояния примесного центра группы железа и редкой земли в кристаллах, разных по локальной симметрии и природе ближайших к примеси лигандов.

Несомненным достоинством работы является высокий уровень теоретической интерпретации полученных результатов. Это позволило однозначно определить структуру и локальную симметрию парамагнитных центров в исследуемых кристаллах. Отличительной чертой диссертационной работы является стремление ее автора использовать все возможности различных экспериментальных методик, сочетая их с постановкой теоретических исследований ЭПР спектров парамагнитных центров. Это позволило значительно расширить объем полученной из эксперимента информации, поставить интерпретацию опытных результатов на качественно новый уровень. Достаточно отметить, что большинство основных защищаемых положений в той или иной степени связано с выводами теории.

Развитые в диссертации подходы являются перспективными как для дальнейших экспериментальных и теоретических исследований диэлектрических кристаллов, так и для прикладных задач.

#### **Замечания к диссертационной работе А.В. Фокина.**

1. Известно, что в начальное расщепление основного состояния высокоспинового иона кроме статического вклада часто учитывают вклад от спин-колебательного взаимодействия. Почему этот вклад в работе не учитывался и не обсуждался?
2. Из приведенного на стр. 38 диссертации описания метода Мотта-Литтлтона трудно понять, чем отличаются области 2 и 2а.
3. В автореферате (стр. 10) для наблюдаемого тетрагонально искаженного кубического центра  $Gd^{3+}$  во фториде кальция с примесью иттрия предлагается модель, представляющая одиночный парамагнитный ион вблизи октаэдрического кластера или ассоциации кластеров. Однако ничего не говорится, что в данном кристалле формируются иттриевые кластеры именно такого типа. Кстати эти кластеры в диссертации называются то октаэдрическими, то октакубическими.
4. Почему в работе не обсуждались или не рассматривались альтернативные (микроскопические) модели расчета параметров начального расщепления основного состояния высокоспинового иона.

Отмеченные недостатки не являются принципиальными и не влияют на общую высокую оценку представленной работы. В целом диссертация А.В. Фокина **выполнена на очень высоком научном уровне, представляет собой законченное исследование** в области физики конденсированного состояния, в ходе которого получены существенно новые и интересные как с научной, так и с практической точек зрения данные. **Апробация** представленной работы про-

шла на международных и российских конференциях. По результатам работы опубликовано 5 статей, 16 тезисов докладов.

Диссертация хорошо оформлена, написана ясным языком, логично структурирована. Формулировка и содержание выводов соответствуют главным достижениям диссертации. **Содержание выполненной диссертационной работы и выводы из нее достаточно полно и точно отражены в автореферате.**

Таким образом, представленная к защите диссертация А.В. Фокина является законченной научно-исследовательской работой. Полученные автором результаты актуальны, оригинальны, достоверны, имеют научную и практическую значимость. Защищаемые положения и выводы обоснованы, а поставленные в диссертации цели достигнуты. Работа соответствует требованиям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.13 № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сам Андрей Владимирович Фокин, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,  
ведущий научный сотрудник лаборатории статики и кинетики процессов  
ФГБУН Институт металлургии УрО РАН,  
доктор физ.-мат. наук



Валентин Яковлевич Митрофанов

Подпись доктора физ.-мат.наук В.Я.Митрофанова заверяю:  
Ученый секретарь Института металлургии УрО РАН,  
кандидат химических наук



В.И.Пономарев

15 сентября 2014 г.

620016, Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена 101,  
Институт металлургии УрО РАН

e-mail: [vyam@mail.ru](mailto:vyam@mail.ru)  
(343) 232 91 56, 79126339722