

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации А.Н. Ивачева «Магниторезонансные исследования дефектной структуры монокристаллов сегнетоэлектрического германата свинца», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Целью диссертационной работы А.Н.Ивачева является изучение методом ЭПР дефектной структуры различных, содержащих ионы свинца(II), монокристаллов, подвергнутых легированию и модифицированию. Актуальность проведенного систематического исследования очевидна, так как данные соединения находят многочисленные важные применения, а имеющаяся информация об их строении, влиянии на него различных добавок является фрагментарной, абсолютно недостаточной и не поддающейся систематизации. Важным практическим приложением проведенных исследований является разработка программного обеспечения для симуляции сложных ЭПР спектров, которое можно применить и для других систем. В работе показана возможность исследования точечных парамагнитных дефектов в твердых телах, которые, как известно, влияют на свойства и реакционную активность реальных соединений.

Диссертация изложена на 105 страницах, содержит 48 рисунков и 8 таблиц. Состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 79 наименований.

В первой главе (обзор литературных источников) приведены данные исследования кристаллической и дефектной структуры германата свинца, описаны наблюдавшиеся с помощью ЭПР примесные и фотоиндуцированные парамагнитные центры. В результате проведенного анализа автором были сформулированы задачи исследования.

Во второй главе описаны использованные в работе аппаратура, методы измерения и обработки экспериментальных данных. Дано описание методики оптимизации параметров спинового гамильтониана.

Третья глава посвящена исследованию методом ЭПР парамагнитных центров в монокристаллах германата свинца, возникающих под действием облучения образцов с помощью светодиодов и ксеноновой лампы. Установлено место локализации в кристалле фотоиндуцированных ионов  $Pb^{3+}$ , сделаны предположения о природе электронных ловушек, обеспечивающих существование этих ионов, показана возможность регулировать концентрацию парамагнитных центров.

В четвертой главе исследованы образцы германата свинца, легированные фтором, обеспечивающие наибольшую перезарядку ионов  $Pb^{2+}$  в ионы  $Pb^{3+}$  под действием света. При легировании фтором обнаружено формирование парамагнитных центров примесных ионов, связанных с

ионами  $F^-$ . Установлено место локализации таких центров в монокристалле германата свинца, исследованы температурные превращения этих центров, определена энергия связи  $Gd^{3+} - F^-$ .

Пятая глава посвящена изучению монокристаллов твердых растворов германата – силиката свинца с примесью гадолиния.

А.Н.Ивачевым впервые систематически исследованы ЭПР спектры  $Gd^{3+}$  в твердых растворах  $Pb_5(Ge_{0,85}Si_{0,15})O_{11}$ , содержащих примесные ионы гадолиния. Такое исследование выявило существование в спектрах при определенных условиях дополнительного сигнала, для объяснения которого оказалось необходимым учесть эффект кросс-релаксации и разработать пакет оригинальных компьютерных программ для симуляции ЭПР спектров.

В шестой главе исследованы кристаллы двойной соли  $RbPb_2Cl_5$  с примесными редкоземельными ионами. По спектрам ЭПР  $Gd^{3+}$  сделаны выводы о месте локализации редкоземельных ионов в кристаллах. Эта информация имеет практическое значение, поскольку локализация примесных ионов в кристаллах влияет на их электро-оптические свойства.

Заканчивая на этом краткое изложение основных результатов, которые защищает А.Н.Ивачев, считаю необходимым отметить, что диссертация представляет собой законченное, тщательно выполненное исследование дефектной структуры монокристаллов двух классов соединений – германата свинца и двойного хлорида рубидия и свинца. Для решения поставленных задач диссертант широко использует возможности ЭПР спектроскопии и компьютерную симуляцию ЭПР спектров. Этим обеспечивается достоверность полученных результатов и успешное достижение поставленной перед собой цели. Небольшие введения в начале каждой главы обосновывают необходимость получения представляемых в главе результатов исследований для решения поставленных диссертантом задач.

По диссертации имеются некоторые вопросы, замечания и пожелания.

1. Сформулированные автором название диссертации и цель работы – исследование дефектной структуры германата свинца. Этому же вопросу посвящен обзор литературных источников. Поэтому представленные в шестой главе результаты изучения дефектной структуры хлорида рубидия-свинца не вписываются в означенную тематику и выглядят инородным включением!

2. Формула 3.1 на стр. 47 диссертации и она же на стр. 9 автореферата. При приведенных значениях входящих в нее величин левая часть формулы при любых  $n$  меньше единицы, а правая часть порядка 9,5.

3. Что подразумевает автор под понятием «интегральная интенсивность сигналов» (стр. 50 диссертации и стр. 10 автореферата)? Как эта величина определялась в работе?

4. Не понятен смысл фрагментов предложений: а) «... в значительной окрестности совпадения переходов  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  наблюдается

дополнительный сигнал» (стр. 14 автореферата и стр. 70 диссертации); б) «... анализ раствора в шихте показал долю кремния...» (стр. 70 диссертации); в) «... параметр ширины формы линии кросс-релаксации...» (стр. 17 автореферата и 77 диссертации, подпись к формуле 7 и 5.5 соответственно).

5. В текстах диссертации и автореферата при хорошей их вычитанности (отсутствуют орфографические и синтаксические ошибки) имеется значительное количество опечаток.

В автореферате. Стр. 10, 5-ая строка сверху: должно быть  $0,04 \div 0,05$  нм. Стр. 13, рис. 5: не указаны единицы измерения на оси абсцисс. Стр. 15, подпись к рис. 7: не указано вид ЭПР спектра чего представлен на рисунке, вместо  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$  должно быть  $+1/2 \leftrightarrow + 3/2$ .

Опечатки в диссертации (помимо уже указанных для автореферата). Стр. 4. «Гибридизация электронов» вместо правильного - гибридизация орбиталей. Стр. 13, подпись к рис. 1.2. Вместо «Двум дальним лигандам ...» должно быть – двум ближним лигандам. Стр. 15, подпись к рис. 1.4: вместо 9,1 МГц должно быть 9,1 ГГц. Стр. 45, табл. 3.1: размерность R – вместо нм, должны быть ангстремы. Стр. 52, внизу. Написано: «В разделе 3.6 описано температурное поведение ...», в то время, как раздел 3.6 – это выводы к главе 3.

6. Что значат обозначения 5-6, 6-7 и т.д. на рис. 1.4 (стр. 15) диссертации? Если это номера линий в спектре от двух неэквивалентных ионов  $Gd^{3+}$ , то может быть правильнее обозначить их 5,5', 6,6'?

7. В списке цитируемой литературы ссылки 55 и 73 являются одним и тем же источником.

Приведенные замечания не затрагивают сущность работы и не снижают ее общей положительной оценки.

Диссертация Ивачева А.Н. является законченным научным исследованием. Достоверность использованных подходов и сделанных выводов, их научная значимость и новизна, значительный личный вклад автора не вызывают сомнений. Основные результаты диссертационной работы и выводы достаточно полно отражены в публикациях и апробированы на Всероссийских и Международных конференциях.

Содержание диссертационной работы отражено в 4 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и 6 тезисах докладов. Автореферат написан в соответствии с текстом диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Ивачева А.Н. выполнена на высоком научном уровне и по объему представленного материала, его актуальности, новизне, высокой научной и практической значимости соответствует требованиям пункта 9 Положения ВАК о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор работы Ивачев Александр Николаевич заслуживает присуждения ученой степени

кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Профессор кафедры общей и неорганической химии Уральского государственного лесотехнического университета (УГЛТУ),

д.х.н., профессор

9.09.2014г.

Почтовый адрес УГЛТУ:

620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

8-343-262-97-85

lsmolochnikov@gmail.com

Подпись  
заверяю  
Начальник  
общего отдела

Леонид Самуилович Молочников

