

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

На диссертацию Алябьевой Людмилы Николаевны
«Индукцированный кристаллическим полем круговой дихроизм ионов
переходных металлов в гиротропной матрице неупорядоченных лангаситов»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.07. «Физика конденсированного состояния»

При получении кристаллических сред, в частности примесных кристаллов, крайне важной является информация о состоянии, в котором легирующая примесь находится в кристаллической матрице – какие кристаллографические позиции она занимает, в каком валентном состоянии находится. Зачастую кристаллические матрицы имеют достаточно сложное строение, предполагающее наличие разных кристаллографических позиций, в случае наличия структурной разупорядоченности, эти кристаллографические позиции дополнительно искажаются. И для того, чтобы определить, куда именно встраивается примесь, необходимо проведение тщательного анализа. Кроме того, и сами примесные ионы могут иметь несколько возможных степеней окисления, что также усложняет задачу. Получение этой информации актуально всегда, особенно в случае материалов, имеющих перспективы использования в кристаллооптике, где оптические свойства объекта напрямую зависят от легирующих примесей. Кристаллы семейства кальциевого галлогерманата являются именно такими материалами. Несмотря на уже полученное широкое признание этих кристаллов в пьезоэлектронике, их кристаллооптические свойства также важны. Диссертационная работа Людмилы Николаевны Алябьевой посвящена решению задачи определения спектроскопическими методами валентного состояния и кристаллографического окружения ионов примеси в разупорядоченных кристаллах семейства кальциевых галлогерманатов различного состава ($\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Ta}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$, $\text{La}_3\text{Nb}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$), легированных ионами переходных металлов (Co, Mn, Cr, Fe).

Структурно диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Во введении обоснованы актуальность, новизна, научная значимость и достоверность выполненного исследования, сформулированы выносимые на защиту научные положения.

Первая глава посвящена описанию структурного строения исследованных кристаллов. Описаны кристаллографические позиции атомов кристаллической решётки и причины разупорядоченности. Наиболее подробно рассмотрено строение лантан-галлиевого силиката, LGS. Для этого же кристалла приведено описание пьезосвойств.

Вторая глава описывает использованное в экспериментах оборудование. Приведены оптические схемы трех рабочих установок для записи оптических спектров, принципы работы и краткие технические справки.

Наиболее важными и обширными являются третья и четвертая главы. Третья глава полностью посвящена обзору литературы и дает представление о

направлении исследований соискателя. В ней обсуждаются свойства примесных кристаллов со структурой кальциевого галлогерманата, описывается дефектное строение чистых галлогерманатов. Кроме того, внимание уделено примесным кристаллам с отличной от исследуемых структурой, но легированным теми же примесями, а именно ионами переходных металлов третьей группы железа: марганцем, кобальтом, хромом и железом.

В четвертой главе обсуждаются непосредственно результаты исследований диссертанта. Были изучены спектральные характеристики разупорядоченных кристаллов со структурой кальциевого галлогерманата с примесями ионов марганца, кобальта, хрома и железа. В исследованиях применялись три методики оптической спектроскопии: спектроскопия поглощения, люминесценции, а также спектроскопия кругового дихроизма. Использование этого последнего интересного метода возможно, благодаря строению исследованных кристаллов, исключающему наличие плоскостей симметрии и точек инверсии. Для каждого примесного кристалла были исследованы оптические спектры тремя вышеперечисленными методами при комнатной и при гелиевой температурах. Спектры люминесценции кристаллов LGS:Co и LGS:Mn зарегистрированы в широком диапазоне температур с шагом 20 K. На основе этого была оценена температура тушения люминесценции с уровня 2E ионов Co^{2+} , она составила 80 K. Анализируя полученные в ходе исследования данные, диссертант смог сделать выводы о степени окисления примесных ионов и о том, в какие кристаллографические позиции решетки они встраиваются. Весьма продуктивным оказалось применение метода кругового дихроизма. В частности, этот метод был наиболее информативен в случае кристалла LGS:Fe, где примесь железа имеет электронную конфигурацию d^5 , что означает отсутствие разрешенных по спину электронных переходов. Как следствие, спектры поглощения имеют слабую выразительность даже при гелиевых температурах. В то же время в спектрах кругового дихроизма электронные переходы иона Fe^{3+} разрешаются более отчетливо в силу отличных от спектров поглощения правил отбора.

В исследуемых кристаллах примесь ионов Mn^{4+} и Cr^{3+} занимает октаэдрические позиции, ионов Co^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{4+} - тетраэдрические. При использовании результатов работ Танабе и Сугано по изучению кристаллического поля лигандов, диссертантом была проведена оценка параметров кристаллического поля для каждой из указанных примесей.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

Стоит отметить несомненную научную значимость результатов диссертационной работы, заключающуюся в получении нового знания о кристаллографическом окружении и валентном состоянии примесных ионов в разупорядоченных галлогерманатах. В качестве практической значимости можно предположить использование полученных данных в кристаллооптике при создании приборов и материалов на основе данных кристаллических структур.

В качестве недостатков работы можно отметить следующие моменты:

1. При оценке параметров кристаллического поля приводились значения Dq , B и Δ_0/B . Для ионов Co^{2+} приведено только значение Dq .

2. Автор при обработке результатов использует данные спектральных исследований нелегированных галлогерманатов. Сами спектры нелегированных кристаллов не приведены.

3. Подписи на некоторых рисунках сделаны на английском языке, а на некоторых – на русском.

Безусловно, указанные недостатки не являются критичными и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Диссертационная работа является логически завершённой, стройной и полной научно-исследовательской работой на актуальную тему. В автореферате полностью отражено основное содержание диссертационной работы. Полученные Алябьевой Л.Н. научные результаты вне сомнений будут полезны для дальнейшего исследования примесных кальциевых галлогерманатов.

Результаты работы отражены в реферируемых высокоцитируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, а также докладывались на научных конференциях.

Не вызывает сомнений, что диссертация выполнена в полном соответствии с требованиями, предъявляемыми Высшей аттестационной комиссией к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор – Алябьева Людмила Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07. «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории кристаллооптики отдела кристаллофизики Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Веремейчик

Веремейчик Тамара Фёдоровна
5 мая 2016г.

Подпись Веремейчик Т.Ф. заверяю
учёный секретарь

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

кандидат физико-математических наук



Алексеева Ольга Анатольевна

Контактная информация:

Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук

119333, Москва, Ленинский пр-т д. 59

тел.: 8(499)1355120; e-mail: vtam@ns.crys.ras.ru

Список

основных публикаций за последние годы официального оппонента по теме диссертации Алябьевой Людмилы Николаевны «Индукцированный кристаллическим полем круговой дихроизм ионов переходных металлов в гиротропной матрице неупорядоченных лангаситов», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.-07 – Физика конденсированного состояния. Официальный оппонент Веремейчик Тамара Фёдоровна, доктор физико-математических наук, специальность 01.04.07. «Физика конденсированного состояния»

- 1 Т.Ф. Веремейчик. Оптическая активность и кристаллическая структура кристаллов семейства лангасита. Кристаллография, 56, 1129-1134. 2011.
- 2 Т.Ф. Веремейчик. Распределение сложных оксидов семейства лангасита по величине параметров элементарной ячейки структуры. Труды 15-го симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» Том 1. с. 63-66. Ростов н/Д: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН. 2012. - 207 с.
- 3 Т.Ф. Веремейчик. Зависимость киральности структуры, удельного вращения плоскости поляризации света и анизотропии показателя преломления от структурных параметров кристаллов семейства лангасита. «Фазовые переходы, межфазные границы и нанотехнологии». 2015. №2. С. 20-24.
- 4 Т.Ф. Веремейчик. Распределение кристаллов семейства лангасита по относительным значениям параметров элементарной ячейки и их кристаллохимические характеристики. «Фазовые переходы, межфазные границы и нанотехнологии». 2015. №2. С. 25-29.
- 5 Т.Ф. Веремейчик. Закономерности в структуре кристаллов семейства лангасита и физические свойства. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум». Часть 1. С. 46-48. – Улан-Удэ:Изд. БНЦ СО РАН. 2015. 278 с.

Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»
119333, Москва, Ленинский пр-т д.59. Тел.: 8(499)1355120. e-mail: vtam@ns.crys.ras.ru

Официальный оппонент доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории кристаллооптики отдела кристаллофизики Института кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

Веремейчик

Веремейчик Тамара Фёдоровна
8 мая 2016г.

Подпись Веремейчик Т.Ф. заверяю
Учёный секретарь
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
кандидат физико-математических наук



Алексеева
Алексеева Ольга Анатольевна