

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт спектроскопии
Российской академии наук

Задков Виктор Николаевич



Отзыв ведущей организации

на диссертацию Алябьевой Людмилы Николаевны «Индуцированный 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».

Диссертационная работа посвящена исследованию оптических свойств неупорядоченных кристаллов семейства лангаситов с ионами переходных металлов (Cr, Fe, Co, Mn) спектроскопическими методами, центральным из которых был метод кругового дихроизма.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и списка литературы. Текст изложен на 117 страницах, содержит 38 рисунков, 20 формул, 8 таблиц и 166 библиографических ссылок.

Во введении приведены актуальность темы исследований, обзор литературы по тематике диссертации, описан выбор методов исследования, указаны научная новизна описанных в диссертации исследований, цели диссертационной работы, описана структура текста с решаемыми задачами, положения, выносимые на защиту, публикации автора по теме диссертации, сведения о практической ценности результатов, их апробации и возможности внедрения.

В первой главе описана структура исследуемых кристаллов семейства кальциевого галлогерманата на примере лантангаллиевого силиката (LGS), приводится таблица разупорядоченности кристаллических позиций для каждого из рассматриваемых в работе представителей семейства. Помимо этого в этой главе описаны пьезоэлектрические свойства LGS, приведены значения некоторых пьезоэлектрических коэффициентов, дана краткая сравнительная характеристика лангасита и кварца.

Во второй главе даётся краткое описание использованного в работе оборудования, приводятся оптические схемы работы дихромографа, спектрофотометра и установки для регистрации люминесценции. Дано подробная справка о принципе работы дихромографа, рассмотрено изменение светового потока при прохождении через дихроичный образец. Приведены формулы для закона Бугера-Ламберта-Бера и десятичной оптической плотности, регистрируемой спектрофотометром. Основные характеристики спектрофотометра и монохроматора МДР-23 сведены в таблицы.

В третьей главе уделено внимание дефектной структуре нелегированных лангаситов, сделан обзор результатов исследований примесных кристаллов, легированных ионами переходных металлов, таких как хром, кобальт и железо. Приводится информация о фундаментальных оптических и физических свойствах кристаллов с ионами переходных металлов, а также информация о влиянии неупорядоченности сред на эти свойства. Обозначена проблема исследования валентности и кристаллографических позиций легирующих переходных металлов в матрице лангаситов.

Четвёртая глава, основная, посвящена изложению, анализу и обсуждению полученных в диссертационной работе экспериментальных результатов. Приведены сведения о методе выращивания кристаллов, толщинах и ориентации относительно оси с исследуемых образцов. Рассмотрены спектроскопические характеристики кристаллов LGS, CGG, LGG, LNG, LTG, SG_G и SG_{Gr}, легированных ионами хрома. Дано сравнение спектров люминесценции, пропускания и кругового диахроизма. На основе полученных экспериментальных результатов делается вывод, что в кристаллы лангаситов хром входит как с валентностью 3+ в октаэдрические позиции, так и с валентностью 4+, замещая при этом ионы Ga³⁺ в тетраэдрических позициях. Также в этой главе представлены результаты изучения спектров пропускания, кругового диахроизма и люминесценции кристаллов LGS:Mn. Как известно, в неорганических комплексах ионы марганца встречаются в различных степенях окисления, от двух до семи. При легировании различных кристаллов степень окисления ионов марганца меняется в таких же пределах. На основе полученных экспериментальных результатов делается вывод, что в кристаллы лангаситов марганец встраивается в кристаллографическую позицию 1a матрицы лангасита с валентностью +4. Этот результат был проверен с использованием метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), подтвердившего выводы автора. Далее в главе 4 описаны результаты исследования спектров кругового диахроизма, пропускания, люминесценции кристалла LGS:Co. Помимо вышеописанных результатов представлено обсуждение исследования спектральных характеристик кристалла LGS:Fe. Все наблюдаемые в спектрах полосы соотнесены с электронными d-d переходами конфигурации d⁵.

В заключении перечислены результаты работы, выдвигаются перспективы дальнейших исследований.

В качестве наиболее ярких новых научных результатов работы можно выделить следующие:

1) В работе проведено комплексное и всестороннее исследование оптических свойств лангаситов, легированных различными ионами переходных металлов. Такая задача, в силу как разупорядоченности кристаллической матрицы, так и в силу сложной многоцентровой кристаллической ячейки, является сложной и нетривиальной. Автор смогла интерпретировать полученные в работе сложнейшие спектры, и по ним сделать выводы о многих свойствах исследуемых соединений.

2) Полученные результаты относительно валентностей и позиций легирующих примесей представляют прямой интерес как для промышленного применения данных кристаллов в технических устройствах различной направленности (квантовая электроника, акусто-оптика и др.), так и для дальнейшего научного поиска. Сведения, полученные в диссертационной работе, можно использовать как справочный материал для всех дальнейших работ, посвященных исследованию примесей в неупорядоченных средах.

3) Использование метода ЭПР для проверки выводов, полученных из данных по оптической спектроскопии, многократно увеличивает их достоверность.

Достоверность результатов новых научных исследований доктора наук не вызывает сомнений, так как для их получения были использованы хорошо зарекомендовавшие себя методики оптической спектроскопии, в соединении с методом ЭПР. Также достоверность и новизна результатов подтверждается публикациями в авторитетных научных рецензируемых изданиях. Сама диссертация представляет собой завершенную работу, состоящую из решения логически связанных между собой задач.

Диссертация написана хорошим литературным языком.

По тексту диссертационной работы можно сделать ряд замечаний.

- 1) Автор указывает на использование метода ЭПР, который подтверждает сделанные из оптических данных выводы, однако в тексте диссертационной работы отсутствует какая-либо дополнительная информация на этот счет. В опубликованных по теме диссертации

работах есть информация о спектрах ЭПР, однако автор не счел нужным ее приводить в работе, что требует дополнительного обращения к источникам. Стоит заметить, что без данных ЭПР выводы, полученные в диссертационной работе, были бы спорными.

- 2) Имеются замечания к оформлению текста диссертационной работы. Так, в тексте отсутствует отдельный список литературы по материалам диссертации (он, правда, есть в автореферате); по сути, главы 1 и 3 являются продолжением литературного обзора, глава 2 – информация об использованном оборудовании, и лишь в главе 4 приводятся результаты автора. Возможно стоило бы слегка изменить структуру текста диссертационной работы; неудачное сравнение спектров на страницах 51-57, шкалы абсцисс не совпадают, поэтому замысел автора по сравнению спектров трудно осуществим; рисунки 23 и 24 (диаграммы Танабе-Сугано) – не авторские, однако они не сопровождаются соответствующими ссылками; часть рисунков стоило бы сделать цветными (например, 5 и 6), потому как в черно-белом виде их трудно анализировать читателю.

Отмеченные недостатки, однако, носят частный характер и не снижают общей высокой оценки диссертации. Результаты, полученные в диссертации, достаточно полно обосновывают научные положения, вынесенные на защиту. Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертации. Основные результаты опубликованы в 4 научных статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, три из которых уже опубликованы, а четвертая принята в печать. Также результаты работы доложены на представительных научных конференциях.

Диссертационная работа «Индукционный кристаллическим полем круговой дихроизм ионов переходных металлов в гиротропной матрице неупорядоченных ланганитов» является завершенной научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем критериям, предъявляемым к работам на соискание научной степени кандидата физико-математических наук в соответствии с п.9 Положения о присуждении ученых степеней утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Алябьева Людмила Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - «физика конденсированного состояния».

Диссертационная работа Л.Н. Алябьевой была заслушана и обсуждена на семинаре Отдела спектроскопии твердого тела ИСАН 8-го февраля 2016 г.

Отзыв ведущей организации на диссертационную работу Алябьевой Людмилы Николаевны был утвержден на заседании Ученого совета ИСАН, протокол №2 от 12.04.2016.

Отзыв подготовил

к.ф.-м.н., с.н.с. Лаборатории фурье-спектроскопии Отдела спектроскопии твердого тела ИСАН

Болдышев

/Болдырев Кирилл Николаевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской академии наук

г. Москва, г. Троицк, 142190, ул. Физическая, д. 5

8 (495) 851-0235, e-mail: kn.boldyrev@gmail.com

Председатель семинара

д.ф.-м.н., г.н.с. Лаборатории спектроскопии конденсированных сред Отдела спектроскопии твердого тела ИСАН

Маврин

/Маврин Борис Николаевич

Секретарь Ученого совета ИСАН, к.ф.-м.н.

Перминов

/Перминов Евгений Борисович

Список

публикаций ведущей организации, опубликованных за последние годы по теме диссертации Алябьевой Людмилы Николаевны «Индуцированный кристаллическим полем круговой дихроизм ионов переходных металлов в гиротропной матрице неупорядоченных лангаситов», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - «физика конденсированного состояния»:

1. K.N. Boldyrev, R.V. Pisarev, L.N. Bezmaternykh, and M.N. Popova, *Antiferromagnetic dichroism in a complex multi-sublattice magnetoelectric CuB₂O₄*, Phys. Rev. Lett., **114** 247210 (2015).
2. R.V. Pisarev, M.A. Prosnikov, V.Yu. Davydov, A.N. Smirnov, E.M. Roginskii, K.N. Boldyrev, A.D. Molchanova, M.N. Popova , M.B. Smirnov, V. Yu. Kazimirov, *Lattice dynamics and a magnetic-structural phase transition in the nickel orthoborate Ni₃(BO₃)₂*. Phys. Rev. B. **93**, 134306 (2016).
3. K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, A.A. Sirenko, L.N. Bezmaternykh, M.N. Popova, *Coupling between phonon and crystal-field excitations in multiferroic PrFe₃(BO₃)₄*, Phys. Rev. B Rapid Comm. **90**, 121101(R) (2014).
4. K.N. Boldyrev, M.N. Popova, M. Bettinelli, V.L. Temerov, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, P. Loiseau, G. Aka, N.I. Leonyuk. *Quality of the rare earth aluminium borate crystals for laser applications, probed by high-resolution spectroscopy of the Yb³⁺ ion*. Optical Materials **34**, 1885-1889 (2012).
5. К.Н. Болдырев, М.Н. Попова, Л.Н. Безматерных, М. Betinelli, *Неэквивалентные центры Yb³⁺ в одноцентровых лазерных кристаллах Y_{1-x}Yb_xAl₃(BO₃)₄*, «Квантовая электроника» **41** №2 120 – 124 (2011).

к.ф.-м.н., с.н.с.

Лаборатории /Болдырев Кирилл Николаевич
фурье-
спектроскопии
Отдела
спектроскопии
твердого тела
ИСАН

/ 

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской академии наук
г. Москва, г. Троицк, 142190, ул. Физическая, д. 5
8 (495) 851-0235, e-mail: kn.boldyrev@gmail.com

Секретарь ученого совета ИСАН, к.ф.-м.н.  /Перминов Евгений Борисович