ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу 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

В последние десятилетия внимание исследователей привлекают кристаллические структуры с примесью переходных металлов. В случае разупорядоченных структур, имеется преимущество в виде значительного уширения линий в оптических спектрах, что позволяет предположить возможность использования таких структур, легированных ионами переходных и редкоземельных металлов, в качестве лазеров с перестраиваемой частотой. Лазерная генерация обнаружена на ионах Cr^{3+}, Cr^{4+}, Co^{2+}, Ti^{3+}, Nd^{3+} и т.д. Иттрий-алюминиевый перовскит ($YAlO_3$) с примесью Mn^{4+} используется в производстве голографических дифракционных решеток. Пьезоэлектрические кристаллы семейства кальциевого галлогерманата являются основой производства резонаторов и селективных датчиков, устройства на основе кристаллов лангасита используются при создании ряда приборов, в частности телефонов WCDMA стандарта передачи информации.

Однако при работе с кристаллическими структурами, содержащими ионы переходных металлов, возникает вопрос о валентном состоянии примесных ионов. Как известно, и в растворах, и твердых телах ионы переходных металлов могут иметь несколько устойчивых валентных состояний, что определяет электронную конфигурацию, и отвечает за спектральные характеристики объекта. Помимо этого электронная конфигурация зависит также от кристаллического окружения иона, в то время как в кристаллах могут существовать одновременно несколько различных кристаллических позиций, и предсказать заранее размещение примесного иона затруднительно. Ответам на эти вопросы посвящена диссертационная работа Л.Н. Алябьевой. Наличие информации о валентном состоянии и кристаллической позиции примесных ионов переходных металлов в матрице разупорядоченных лангаситов поможет определить перспективы использования данных кристаллов в лазерной и акустооптической электронике. Работа является исследованием важного фундаментального вопроса строения легированных разупорядоченных структур.

По своей структуре диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Общий объем работы составляет 116 страниц и включает в себя 165 ссылок на цитируемую литературу.

Во введении представлена актуальность исследования, научная новизна и теоретическая значимость работы. Определена цель проведенного исследования, сформулированы защищаемые положения, приведено описание апробации работы.

В **Первой главе** приведено описание строения исследуемого семейства разупорядоченных кристаллов со структурой кальциевого галлогерманата. Подробно рассмотрено строение кристалла $La_3Ga_5SiO_{14}$, с указанием имеющихся кристаллических позиций, а также занимающих их ионов. Информация о заселении кристаллических позиций одним или несколькими типами катионов (определяющая разупорядоченность кристалла) по всем исследуемым в работе образцам сведена в таблицу. Описаны пьезоэлектрические характеристики представителей семейства лангасита.

Вторая глава посвящена описанию использованного в работе оборудования, подробно рассмотрено устройство дихрографа, приведено рассмотрение влияния дихроичного вещества на проходящий световой поток. Указаны основные характеристики и приведены оптические схемы спектрофотометра и установки для регистрации спектров люминесценции, включающей в себя монохроматор МДР23.

В **Третьей главе** обсуждается дефектная структура исследуемых кристаллов, а также приведен обзор литературных данных, касающихся исследований спектральных характеристик примесных ионов переходных металлов: марганца, кобальта, железа и хрома. Рассмотрены результаты изучения оптических характеристик легированных лангаситов. Описана модель эффективного туннелирования между возбужденными состояниями ^2E и $^4T_2$ иона Cr^{3+}, использованная Каминским при рассмотрении легированных хромом лангаситов LGG, LGS, LNG, LTG, CGG и SGG. Утверждается, что данная модель неприменима в данном случае, для объяснения приведено рассмотрение температурных зависимостей люминесценции с обоих вышеупомянутых уровней.

Указано наличие полос в спектрах кругового дихроизма исследуемых кристаллов в ближней УФ области и в видимом диапазоне до 500 нм, связанных с дефектами структуры лангаситов. Объяснено, что наличие катионов разной валентности и разного ионного радиуса в одних и тех же кристаллических позициях обеспечивает значительную неоднородность кристаллического поля в кристалле. Также упомянута имеющаяся неоднородность концентрации дефектных и примесных центров, обусловленная вытягиванием кристаллов из расплава по методу Чохральского. Разница интенсивностей полос в оптических спектрах, относящихся к одному переходу, но зарегистрированных на образцах, вырезанных из разных частей одного кристалла может достигать порядка 25%.

В **Четвертой главе** представлено обсуждение полученных результатов, приведены сведения о методе роста кристаллов, толщинах и ориентации относительно оптической оси исследуемых образцов.

В работе были исследованы кристаллы лангаситов с примесями хрома, марганца, кобальта и железа. Для всех образцов определены кристаллические позиции, занимаемые ионами примеси, а также валентные состояния, в которых примесь встраивается в кристаллическую решетку. Рассмотренные ионы являются представителями переходных металлов 3d группы железа и имеют в растворах и твердых фазах несколько устойчивых валентных состояний. Вдобавок в литературе имеются сведения о кристаллах, где вышеперечисленные примесные ионы находятся в различном кислородном окружении. Таким образом изначально ни координация, ни валентность примеси не очевидна.

В случае примеси хрома рассмотрен целый ряд изоструктурых кристаллов лангаситов. Сравнение полученных спектров с литературными данными для иона Cr^{4+} и Cr^{3+} позволило установить наличие примеси хрома в двух валентных состояниях одновременно, причем трехвалентных хром является шестикоординированным, а четырехвалентный – четырехкоординированным. Указано, что в разных лангаситах соотношение концентраций Cr^{3+}/Cr^{4+} различно, в частности в случае CGG и SGG Cr^{4+} практически отсутствует, и основная часть примеси находится в трехвалентном состоянии. Для трехвалентного хрома определены соотношения полос в оптических спектрах и электронных переходов, а так же оценены параметры кристаллического поля Dq/B.

Далее приведено рассмотрение результатов исследования спектральных характеристик кристалла LGS с примесью ионов Mn. Описаны возможные варианты замещения различных катионов в различных кристаллических позициях ионами марганца в различных валентных состояниях. Для каждого случая приведено подробное рассмотрение литературных данных по кристаллам с примесью марганца, сделано сравнение ионных радиусов предполагаемых замещаемых ионов и ионов примеси. В итоге сделан вывод о вхождении марганца в гиротропную матрицу лангасита LGS в октаэдрические позиции в валентном состоянии 4+, замещая ионы Ga^{3+}. Сделан акцент на том, что при росте кристалла не делалось добавления зарядовых компенсаторов, и электрическая нейтральность кристаллической решетки при таком замещении примесью достигается благодаря дефектам. Выявленные в спектрах полосы соотнесены с переходами Mn^{4+}. Оценены параметры кристаллического поля Dq, B, Dq/B, а также вычислены сила диполя, сила вращения и фактор анизотропии перехода $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$,

найденные значения согласуются с величинами переходов, разрешенных в магнитном дипольном приближении.

Аналогичный анализ проведен для кристаллов LGS:Co и LGS:Fe. Установлено, что кобальт встраивается в решетку лангасита LGS в двухвалентном состоянии и находится в тетраэдрическом окружении, замещая Ga^{3+}. Fe^{3+} замещает Ga^{3+} в тетраэдрических позициях. Для кобальта и железа также проведено соотнесение полос в спектрах с электронными переходами ионов примеси, оценены параметры кристаллического поля.

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Исследованы спектры поглощения, кругового дихроизма и люминесценции ряда разупорядоченных кристаллов со структурой лангасита, легированных ионами Mn, Cr, Fe, Co в широком диапазоне температур.

2. Для всех примесных ионов определены позиции в кристаллической решетке и валентные состояния. Все обнаруженные полосы в оптических спектрах сопоставлены с электронными переходами ионов примеси.

3. На основе диаграмм Танабе-Сугано для определенных электронных конфигураций сделана оценка параметров кристаллического поля Dq, B, Δ_0/B.

4. Для перехода $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ октаэдрически координированного Mn^{4+} определены сила диполя, сила вращения и фактор анизотропии.

Научная значимость представленных результатов заключается в том, что были исследованы спектроскопические характеристики ряда кристаллов со структурой разупорядоченного кальциевого галлогерманата с примесями ионов переходных металлов группы железа. В частности были определены кристаллические позиции и валентные состояния ионов примеси для всех образцов. Помимо этого была дана оценка параметров кристаллического поля, а также для перехода $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ Mn^{4+} в кристаллической матрице $La_3Ga_5SiO_{14}$ были найдены характеристические параметры перехода. Полученные результаты проверены согласованием с литературными данными. Результаты исследования спектроскопических характеристик примесных Fe и Co в неупорядоченном $La_3Ga_5SiO_{14}$ подтверждены исследования ЭПР.

Результаты работы имеют фундаментальное значение и могут быть использованы при производстве приборов лазерной оптики, пьезо- и акустоэлектроники основанных на электронных переходах переходных металлов, в частности, лазеров с перестраиваемой частотой.

В работе выявлены следующие недостатки.

1. Не приведены результаты рентгеноструктурного анализа, подтверждающие, что изучаемая примесь встраивается в структурные позиции кристаллической решетки.

2. В кристаллах со структурой LGS имеется две тетраэдрические позиции: 2d и 3f. Результаты исследования показали, что примеси Co, Fe и Cr имеют тетраэдрическое окружение, однако конкретный тип тетраэдра при этом не указан.

Результаты работы были опубликованы в 4 реферируемых журналах из списка ВАК, представлены в 2 тезисах конференций. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Считаю, что представленная работа соответствует требованиям ВАК к кандидатским диссертациям, а ее автор Алябьева Людмила Николаевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Отзыв составил официальный оппонент, профессор кафедры физики электротехнических материалов и компонентов и автоматизации электротехнологических комплексов НИУ МЭИ, доктор физико-математических наук, кандидат технических наук

Кустов Евгений Федорович

29 апреля 2016 года

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт»
111250, Москва, ул. Красноказарменная, д. 13, ауд. Е-420
e-mail: kustovyf@mail.ru, тел. +7 495 362-78-58

Подпись Кустова Е.Ф. заверяю.

Ученый секретарь НИУ «МЭИ» Кузовлев Игорь Валентинович

Список

основных статей, опубликованных в 2011-2015 гг официального оппонента Кустова Евгения Федоровича по теме диссертации Алябьевой Людмилы Николаевны «Индуцированный 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.

№ п/п	Авторы	Название публикации	Название журнала	Выходные данные
6	*Kustov E.F.*.	Orbital system of nanosized structures	Doklady Physical Chemistry	2011. Т. 438. № 2. С. 105-108.
7	*Кустов Е.Ф.*	Орбитальная система наноразмерных структур	Доклады Академии наук	2011. Т. 438. № 5. С. 631-634.
8	*Кустов Е.Ф., Новоторцев В.М.*	Молекулярные орбитали полиядерных комплексов	Журнал неорганической химии	2011. Т. 56. № 2. С. 270-285.
9	*Кустов Е.Ф., Новоторцев В.М., Серебрянников С.В., Чепарин В.П.*	Размеры и свойства кластеров магнитных структур ферритов	Журнал неорганической химии	2011. Т. 56. № 4. С. 634-639
10	*Кустов Е.Ф., Калинников В.Т., Новоторцев В.М.*.	Магические числа алмазоподобных наноструктур	Журнал неорганической химии	2011. Т. 56. № 1. С. 75-85.
11	*Дудин А.А., Кустов Е.Ф.*.	Орбитальная система нанокластеров для определения составов и классификации наночастиц	Вестник Московского энергетического института	2011. № 5. С. 119-121
12	*Кустов Е.Ф., Новоторцев В.М., Чепарин В.П., Мирошниченко А.Ю.*.	Размеры и свойства кластеров магнитных структур ферритов	Вестник Московского энергетического института	2011. № 4. С. 69-79.
13	*Дудин А.А., Кустов*	Геометрические и физические свойства	Нано- и микросистемная	2011. № 2.

	Е.Ф..	наночастиц магнитных ферритов	техника	С. 30-34.
14	*Дудин А.А., Кустов Е.Ф.*.	Теория расчета основных параметров наночастиц дая определения их состава	Нано- и микросистемная техника	2011. № 5. С. 7-9.
15	*Kustov E.F., Novotortsev V.M...*	Molecular orbitals of polynuclear complexes	Russian Journal of Inorganic Chemistry	2011. Т. 56. № 2. С. 232-246
16	*Kustov E.F., Serebryannikov S.V., Cheparin V.P., Novotortsev V.M.*	Sizes and properties of clusters of magnetic ferrite structures	Russian Journal of Inorganic Chemistry.	2011. Т. 56. № 4. С. 591-596.
17	*Kustov E.F., Kalinnikov V.T., Novotortsev V.M.*	Magic numbers of diamond-like nanostructures	Russian Journal of Inorganic Chemistry.	2011. Т. 56. № 1. С. 71-81.
18	*Evgeny Kustov*	Orbital System of Polyhedron Structure of Nano-Size Matter	J. Comput. Theor. Nanosci.	9, 571-582 (2012).
19	E. F. Kustov, V. M. Novotortsev, E. O. Goncharov, M. E. Kustov	Magnetochemistry of Dimers with Iron Group Ions	*Russian Journal of Inorganic Chemistry,*	2012, Vol. 57, No. 14, pp. 1723–1736.
20	*Е. Ф. Кустов, В. М. Новоторцев, И. Л. Еременко, Е. О. Гончаров*,	Матричный метод расчета магнитных свойств комплексных ионов Co^{2+}	Известия Академии наук. Серия химическая	2011, № 12, 2437-2441.
21	*Е. Ф. Кустов*	Орбитальная система структур наноразмерной дисперсности	Известия академии Инженерных Наук им. А.М. Прохорова	2013, Вып.1. С. 92-124
22	Kustov E.F., Novotortsev V.M., Eremenko I.L., Goncharov E.O..	Matrix method for analysis the effect of the crystal field on the magnetic moment of Co^{2+} ion	Advanced Materials Research	2013. Vol. 651. P. 33-37.

23	*Кустов Е.Ф.* *Кустов М.Е.*	Орбитальная система нанокластеров для определения составов и классификации наночастиц	Вестник Московского энергетического института	2011. № 5. С. 119-121
24	М.Е. Кустов, Е.Ф. Кустов	Поверхностное натяжение расплавов неорганических веществ	Вестник МЭИ	2013, 4, 216-221
25	М.Е. Кустов, Е.Ф. Кустов А.Ю. Мирошниченко В.К. Шеметова	Модуль упругости в модели двойного слоя	Вестник МЭИ	2013, 5, 162-169
26	E. F. Kustov, V. B. Loschenov, I. T. Basieva	Decay times of radiative and non-radiative transitions in rare-earth ions	Physica Scripta Volume 2014 Number T163	T 163 (2014) 014032.
27	Е.Ф. Кустов, Э.Н. Муравьев	Применение группы симметрии четырехмерного куба и ее подгрупп для классификации электронных состояний в кристаллах (Часть 1)	Известия академии Инженерных Наук им. А.М. Прохорова	2013 № 4 С.13-21.
28	Е.Ф. Кустов, Э.Н. Муравьев	Применение группы симметрии четырехмерного куба и ее подгрупп для классификации электронных состояний в кристаллах (Часть 2)	Известия академии Инженерных Наук им. А.М. Прохорова	2013 № 4 С.22-28.
29	Е.Ф. Кустов	Орбитальная система структур наноразмерной дисперсности	Известия академии Инженерных Наук им. А.М. Прохорова	2013 № 1 С.92-124.

30	E.F. Kustov, V.M. Novotortsev, M.E. Kustov	Orbital Structure of Vibrations of Nanoparticles, Clusters, And Coordination Polyhedra	Russian Journal of Inorganic Chemistry,	2013, Vol. 58, No. 14, pp. 1624–1646.
31	Е.Ф. Кустов, В.М. Новоторцев	Магнетохимия молекулярных структур	М.: КРАСАНД. 2013.- 400 с.	

официальный оппонент, профессор кафедры физики электротехнических материалов и компонентов и автоматизации электротехнологических комплексов НИУ МЭИ, доктор физико-математических наук, кандидат технических наук



Кустов Евгений Федорович

29 апреля 2016 года

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «Московский энергетический институт»
111250, Москва, ул. Красноказарменная, д. 13, ауд. Е-420
e-mail: kustovyf@mail.ru, тел. +7 495 362-78-58