

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Добрецово́й Елены Анатольевны «Комплексное исследование редкоземельных алюминиевых, хромовых и галлиевых боратов со структурным типом хантита», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика.

Диссертационная работа Добрецово́й Е.А. посвящена всестороннему исследованию редкоземельных алюминиевых, галлиевых и хромовых боратов со структурным типом хантита, анализу их структурных, оптических, спектрально-люминесцентных и магнитных свойств в зависимости от состава.

Сложные ортобораты редкоземельных элементов и трехвалентных катионов являются перспективными материалами с точки зрения практического применения в оптике, лазерной физике, спинтронике, так как могут обладать хорошими нелинейно-оптическими, магнитоэлектрическими и лазерными характеристиками. На основе иттрий-алюминиевого бората, активированного ионами неодима, недавно был создан компактный лазер с удвоением частоты в самой активной лазерной среде. В редкоземельных алюмо- и ферроборатах обнаружен значительный магнитоэлектрический эффект. Указанные выше физические свойства обусловлены структурными особенностями кристаллов. Поэтому комплексное исследование редкоземельных алюминиевых, галлиевых и хромовых боратов со структурным типом хантита несомненно является актуальным как для фундаментальной науки, так и для практических применений при разработке новых лазерных систем и устройств спинтроники.

Диссертация Добрецово́й Е.А. состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций автора, библиографии, содержащей 100 наименований. Шесть работ автора опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК, 19 работ опубликованы в материалах и трудах конференций. Объем диссертации - 147 страниц текста.

Во введении обоснована актуальность комплексного исследования редкоземельных алюминиевых, хромовых и галлиевых боратов со структурным типом хантита, сформулирована цель работы, определены основные решаемые задачи, выделена научная новизна и практическая значимость полученных результатов,

описаны методы получения и исследования кристаллов, представлены защищаемые положения, перечислена апробация работы, выделен личный вклад автора. Работы автора по теме диссертации были отмечены тремя премиями и пятью дипломами ряда конкурсов, в том числе международных.

В первой главе представлен обзор литературных данных. В п.1.1 обсуждается семейство редкоземельных двойных боратов. Отмечены особенности их кристаллической структуры, для которой характерен ряд политипных модификаций в зависимости от состава и условий кристаллизации. Спектрально-люминесцентные свойства двойных боратов рассмотрены с точки зрения их применения в качестве люминофоров и нелинейно-оптических лазерных элементов. Обсуждаются магнитные и магнитоэлектрические свойства некоторых двойных боратов с точки зрения их применения в устройствах спинтроники, магнитных переключателях и др. Поскольку эти свойства проявляются в нецентросимметричных структурах представляет интерес научиться получать образцы со структурой определенного типа. В п.1.2 представлен обзор раствор-расплавных методов выращивания кристаллов, отмечены его широкие возможности для получения экспериментальных образцов редкоземельных двойных боратов со структурным типом хантита. В п.1.3 представлены физические основы, позволяющие получать информацию о кристаллической структуре материала, происходящих в нем фазовых превращениях путем анализа штарковской структуры энергетических уровней редкоземельных ионов. В п.1.4 обсуждаются возможности колебательной спектроскопии для проведения экспресс анализа кристаллической структуры исследуемого вещества. В п.1.5 рассмотрены физические основы спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. В п.1.6 представлены основные принципы и преимущества Фурье-спектроскопии, которые позволяют ее использовать в широком спектральном и температурном диапазонах. В п.1.7 обсуждаются возможности характеристики кристаллов при помощи спектрально-люминесцентных исследований оптических центров. Анализ спектров люминесценции позволяет определить тип примесного элемента, его валентность, степень влияния и симметрию окружающего его кристаллического поля.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных методов и приборов, применявшихся в диссертации. В п.2.1 представлен принцип работы и оптическая схема Фурье-спектрометра высокого разрешения Bruker IFS 125HR. В п.2.2 описан гелиевый криостат, позволяющий проводить исследования при работатъ пониженных

температурах вплоть до 2,8К с системой стабилизации температуры. Установка для регистрации спектров люминесценции при возбуждении лазерными диодами представлена в п.2.3. В п.2.4 описана установка, использованная для роста экспериментальных образцов кристаллов двойных боратов методом раствор-расплавной кристаллизации. В п.2.5 подробно описаны процессы подготовки шихты и получения экспериментальных образцов редкоземельных алюминиевых и галлиевых боратов методом спонтанной кристаллизации.

В третьей главе представлены результаты исследования редкоземельных алюминиевых боратов со структурой хантита. В п.3.1 представлен теоретико-групповой анализ колебательных мод в исследуемых кристаллах с симметрией R32 и C2/c. Результаты ИК спектроскопии, представленные в п.3.2, позволили выявить влияние редкоземельного иона на преимущественную структуру кристалла. Так алюминиевые бораты с крупными катионами (Pr, Nd) кристаллизуются с пространственной группой C2/c, а с катионами Y, Sm-Yb – с пространственной группой R32. Отмечено, что неодимовый и самариевый алюминиевые бораты могут быть получены в двух модификациях в зависимости от температурного режима, а также возможно их полидоменное состояние, характеризующееся двумя структурными типами.

В четвертой главе представлены результаты комплексных исследований редкоземельных галлиевых боратов со структурой хантита. Результаты ИК спектроскопии, представленные в п.4.1, показали, что редкоземельные галлобораты кристаллизуются в пространственной групп R32. В п.4.2 по спектрам пропускания для двух поляризаций излучения построена схема штарковского расщепления оптических переходов из основного состояния для ионов Eu^{3+} и Sm^{3+} . Проведенные исследования указывают на изоструктурность кристаллов редкоземельных галлоборатов. Полученные результаты свидетельствуют о хороших лазерных и магнитоэлектрических свойствах данных соединений. В п.4.3 представлены результаты спектрально люминесцентных исследований редкоземельных галлоборатов при комнатной и пониженной ($T=10\text{K}$) температурах при оптическом возбуждении излучением с длиной волны 445 нм и 532 нм. Идентифицированы линии люминесценции ионов Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} , измерено время релаксации возбуждения уровня $^5\text{D}_0$ в ионе Eu^{3+} в кристалле $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$.

В пятой главе в п.5.1 представлены результаты экспериментов по росту кристаллов редкоземельных хромборатов и анализ условий получения кристаллов хорошего оптического качества. Большая часть ростовых экспериментов выполнена Добрецовой Е.А. лично. В п.5.2 представлены результаты экспериментов по ИК спектроскопии полученных образцов. Установлено, что редкоземельные хромбораты часто образуют политипные структуры в зависимости от условий кристаллизации, концентрации исходных компонентов и растворителя. В некоторых случаях образцы не кристаллизуются. В п.5.3 представлены результаты исследования структурных и оптических свойств твердых растворов $Nd_xGd_{1-x}Cr_3(BO_3)_4$ методами оптической и терагерцовой спектроскопии, которые позволили оценить соотношение структурных фаз в этих твердых растворах, указать на перспективность твердых растворов с соотношением $x=0.2$ для создания образцов с большим магнитоэлектрическим эффектом.

В заключении сформулированы основные научные результаты диссертации.

По диссертации имеются следующие замечания.

1. В диссертации автор исходил из того, что все исследованные редкоземельные ионы и ионы переходных металлов обладают валентностью 3+. Однако известно, что, например, ион хрома в кристаллах может находиться в различном валентном состоянии Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Cr^{6+} . Даже небольшая концентрация ионов в другом валентном состоянии может существенно влиять на оптические свойства среды. Среди исследованных двойных боратов мультивалентность может наблюдаться у ионов хрома, железа, европия и некоторых других металлов. Какие существуют экспериментальные подтверждения моновалентного состояния металлов в исследованных средах?

2. В работе методами ИК спектроскопии и НПВО были исследованы спектры колебательных мод в кристаллах при комнатной температуре. Какую дополнительную информацию о структуре исследованных сред может дать ИК спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния при пониженных температурах?

3. Хочу отметить некоторую хаотичность в структуре диссертации, касающуюся выводов. Главы диссертации разбиты на параграфы, объединенные общей темой или объектом исследования. Однако, в диссертации отсутствуют промежуточные выводы по главам, а есть выводы после некоторых параграфов, что усложняет восприятие

диссертации в целом. Также считаю, что 15 выводов диссертации вполне можно было бы сократить до меньшего количества.

Сделанные замечания не влияют существенно на общую положительную оценку работы и в основном носят характер пожеланий.

Практическая значимость работы заключается в исследовании и оптимизации методики роста кристаллов редкоземельных алюминиевых, галлиевых и хромовых боратов со структурным типом хантита с высокими нелинейно оптическими, лазерными и магнито-электрическими характеристиками для их использования при разработке новых лазерных систем и устройств спинтроники. **Научная значимость** работы связана с проведением комплексного исследования влияния структуры на люминесцентные, нелинейно-оптические и магнитоэлектрические свойства в двойных боратах со структурой хантита.

Диссертация написана понятным языком, аккуратно оформлена. Вся цитируемая информация снабжена соответствующими ссылками. Тема работы является актуальной, проведенные в работе исследования обладают внутренней логикой и завершены. Представляемые к защите результаты и выводы соответствуют поставленной цели и задачам, являются новыми, оригинальными и достоверными и имеют как фундаментальное так и практическое значение. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно и правильно отражают основные результаты и выводы работы и соответствуют тексту диссертации.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, получены важные результаты, достоверность которых не вызывает сомнения. Основные результаты по диссертации опубликованы в ведущих российских и зарубежных научных изданиях из списка ВАК, были представлены на международных и всероссийских конференциях. Результаты диссертации могут быть использованы при разработке новых лазерных систем и устройств спинтроники в ИОФ РАН, ФИАН, НИИ «Полюс», ФТИ РАН.

Диссертация Добрецовой Елены Анатольевны «Комплексное исследование редкоземельных алюминиевых, хромовых и галлиевых боратов со структурным типом хантита», представленная на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика, является завершенным квалификационным научным исследованием, выполненным на современном теоретическом и экспериментальном уровне. Диссертационная работа по объему,

уровню проведенных исследований, актуальности, новизне, научной и практической значимости отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, а ее автор безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 - оптика.

Доктор физико-математических наук, доцент
Заведующий лабораторией
Института общей физики
им. А.М. Прохорова РАН

П.Г.Зверев

03 декабря 2016г.

Адрес: 119991, г. Москва,
ул.Вавилова, д. 38 ИОФ РАН
тел. (499)1350318
e-mail: zverev@lst.gpi.ru

Подпись П.Г. Зверева заверяю.

Ученый секретарь
Института общей физики
им. А.М. Прохорова РАН
д.ф.м.н.



С.Н.Андреев