

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Заместитель директора по научной работе  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института спектроскопии  
Российской академии наук, д.ф.-м.н., проф.

Компанец О.Н.

5 октября 2016 г.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

#### **Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института спектроскопии Российской академии наук (ИСАН)**

Диссертация Добрецовой Е.А. «Комплексное исследование редкоземельных алюминиевых, хромовых и галлиевых боратов со структурным типом хантита» на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук выполнена в отделе спектроскопии твердого тела ИСАН.

В период подготовки диссертации с 2013 по 2016 г. соискатель Добрецова Елена Анатольевна обучалась в очной аспирантуре ИСАН по специальности 01.04.05 – оптика. С 2015 года по настоящее время работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте спектроскопии Российской академии наук, занимая должность младшего научного сотрудника лаборатории фурье-спектроскопии.

В 2013 году Добрецова Е.А. получила диплом магистра по специальности «Геология» в Московском государственном университет им. М.В. Ломоносова.

Сдача кандидатских экзаменов подтверждается справкой об обучении, выданной Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институте спектроскопии РАН в 2016 году.

По итогам обсуждения диссертации на расширенном заседании научного семинара отдела спектроскопии твердого тела ИСАН 4 октября 2016 года принято следующее заключение:

## 1. Оценка выполненной соискателем работы

Диссертация Добрецовой Елены Анатольевны посвящена комплексному исследованию редкоземельных алюминиевых, хромовых и галлиевых боратов  $RM_3(BO_3)_4$  ( $R = Y, La - Lu, M = Al, Ga, Cr$ ) со структурным типом хантита.

Актуальность представленного исследования обусловлена отсутствием в литературе систематизированных данных о физических свойствах данных соединений, в частности кристаллической структуре, в зависимости от типов  $R$  и  $M$ -ионов и соотношения борат : растворитель в шихте при синтезе кристаллов методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Интерес к данным кристаллам вызван возможностью сочетания различных полезных свойств в одном соединении и практического использования редкоземельных боратов в качестве нелинейно-оптических, магнитных, магнитоэлектрических, люминесцентных и лазерных материалов.

**Целью диссертационной работы** являлось исследование структурных, оптических и люминесцентных свойств редкоземельных алюминиевых, галлиевых и хромовых боратов со структурным типом минерала хантита.

В процессе выполнения диссертационной работы были решены **следующие задачи:**

1. Получены и проанализированы инфракрасные (ИК) спектры поглощения и спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) серии редкоземельных боратов  $RM_3(BO_3)_4$  ( $R = Y, La - Lu, M = Al, Ga, Cr$ ). Установлена зависимость кристаллической структуры полученных соединений от типов  $3d$  и  $4f$ -катионов и условий синтеза.

2. Исследованы оптические спектры пропускания в поляризованном свете концентрированных по редкоземельному иону кристаллов  $Eu$ - и  $Sm$ -галлоборатов в области электронных переходов в редкоземельных ионах. Построена схема штарковских уровней редкоземельных ионов в кристаллическом поле.

3. Исследованы спектры люминесценции концентрированных по редкоземельному иону кристаллов галлиевых боратов при различных возбуждениях, выявлены переходы с наиболее интенсивной люминесценцией.

4. По спектрам пропускания определен спектральный диапазон поглощения в редкоземельных галлоборатах, оценена ширина запрещенной зоны в этих соединениях.

5. По спектрам поглощения и спектрам НПВО установлен характер изменения количественного соотношения структурных фаз  $R32$  и  $C2/c$  в серии твердых растворов  $NdCr_3(BO_3)_4 - GdCr_3(BO_3)_4$ . Выявлен состав твердого раствора с потенциально наибольшим значением магнитоэлектрического эффекта.

## 2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации

Все представленные в диссертации результаты были получены лично автором или при его непосредственном участии. Автором была получена основная часть экспериментальных данных, проведена обработка результатов и их анализ.

**Основные научные результаты** работы заключаются в следующем:

1. Впервые исследованы методом ИК спектроскопии серии редкоземельных алюминиевых, галлиевых и хромовых боратов с целым рядом лантаноидов. Проведено соотнесение спектральных областей и типов колебаний: внутренних и внешних колебаний  $\text{VO}_3^{3-}$  ионов, трансляционных колебаний  $M^{3+}$ - и  $R^{3+}$ -ионов. В соответствии с теоретико-групповым и корреляционным анализами рассчитано общее количество колебаний и проведено разделение колебаний по частотам и типу симметрии с учетом типа ионов и модификации структурной фазы (пр.гр.  $R32$  или  $C2/c$ ). На основании этих данных получены сведения о политипности рассматриваемых соединений.
2. Впервые зарегистрированы оптические спектры высокого разрешения в области электронных переходов в редкоземельных ионах в кристаллах Eu- и Sm-галлоборатов. С учетом правил отбора определена штарковская структура электронных подуровней ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ , рассчитаны энергии и симметрии штарковских подуровней и степень расщепления уровней в кристаллическом поле в зависимости от мультиплета и локальной симметрии редкоземельного иона –  $D_3$ .
3. Проведено сравнение структуры электронных подуровней в ионе  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  для боратов с различными  $M$ -катионами, что позволило проследить изменения кристаллического поля для редкоземельного иона в зависимости от типа  $M$ -катиона.
4. Впервые получены и исследованы люминесцентные спектры неориентированных кристаллов галлиевых боратов с использованием различных источников возбуждения. Выявлены наиболее интенсивные излучательные переходы в редкоземельных ионах в этих соединениях. По спектрам пропускания определен край поглощения в галлоборатах, находящийся в ультрафиолетовой области.
5. Впервые проведено комплексное исследование серии твердых растворов  $\text{NdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  ( $C2/c$ ) –  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  ( $R32$ ), что позволило выявить состав твердого раствора с максимальным содержанием  $\text{Nd}^{3+}$  с учетом сохранения преимущественно ромбоэдрической структуры.

### **3. Степень достоверности результатов проведённых исследований**

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением проверенных физических методик, использованием современного оборудования и измерительных приборов. Достоверность подтверждается воспроизводимостью результатов при неоднократных измерениях спектров, а также согласованностью экспериментальных и теоретических данных, полученных в диссертации.

### **4. Новизна и практическая значимость**

1. Разработана методика идентификации и разделения ромбоэдрической (пр.гр.  $R32$ ) и моноклинной (пр.гр.  $C2/c$ ) модификаций редкоземельных боратов со структурным типом хантита с использованием колебательной спектроскопии. В результате исследования выявлены условия синтеза и химические составы соединений с нецентросимметричной кристаллической структурой (пр.гр.  $R32$ ). Кристаллы таких боратов обладают нелинейно-оптическими и магнитоэлектрическими свойствами и являются кандидатами для применения в лазерах и устройствах спинтроники. Полученные данные помогут оптимизировать методику роста кристаллов и синтезировать соединения с заданными технологическими свойствами.

2. Исследования оптических и люминесцентных свойств галлоборатов показали, что они являются материалами, перспективными для лазеров синего и ультрафиолетового диапазонов, в том числе с самоудвоением и самосмещением частот, а также для малогабаритных лазеров.

3. В обнаруженном нами составе  $(Nd,Gd)Cr_3(BO_3)_4$  с наибольшим содержанием  $Nd^{3+}$  при условии сохранения ромбоэдрической структуры, вероятно, проявляется максимально возможный в исследуемом ряду твердых растворов магнитоэлектрический эффект. В таком случае  $(Nd,Gd)$ -борат можно отнести к семейству мультиферроиков. Подобные соединения используют в устройствах спинтроники, магнитных переключателях, высокоскоростной и радиационно-стойкой памяти.

### **5. Ценность научных работ соискателя**

Ценность научных работ соискателя заключается в следующем:

1. Новая методика идентификации и разделения ромбоэдрической (пр.гр.  $R32$ ) и моноклинной (пр.гр.  $C2/c$ ) модификаций редкоземельных боратов со структурным типом хантита по типу ИК спектров позволяет систематизировать данные по физическим свойствам, в частности структурным, характерным для этих соединений, и зависящим от химического состава и условий синтеза.

2. Исследования оптических и люминесцентных свойств галлоборатов позволяет оценить потенциал данных соединений для дальнейшего практического применения.

3. Показано, что методы терагерцовой спектроскопии и спектроскопии редкоземельного зонда являются взаимодополняющими при исследовании политипных соединений и эффективны при оценке количественного соотношения различных структурных фаз в кристалле.

Полученные результаты расширяют знания о свойствах исследуемых кристаллов из серии хантитов и находятся в соответствии с имеющимися в литературе данными, полученными при исследовании изоструктурных соединений различными методами.

## **6. Специальность, которой соответствует диссертация**

Содержание диссертации соответствует специальности 01.04.05 – оптика (физико-математические науки).

## **7. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем**

Основные результаты диссертации изложены в 25 публикациях, из которых 6 статей опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК Министерства образования и науки РФ.

Основные статьи в журналах из перечня ВАК:

1. Куражковская В.С. Инфракрасная спектроскопия и строение редкоземельных хромовых боратов  $RCr_3(BO_3)_4$  ( $R$  - La - Er) / Куражковская В.С., Добрецова Е.А., Боровикова Е.Ю., В.В. Мальцев, Леонюк Н.И. // Журнал структурной химии – 2011. – Т. 52, № 4 – С. 721-729.

2. Dobretsova E. The Nd–Gd chromium borates solid solutions: structures and phase relations / Dobretsova E., Boldyrev K., Borovikova E. // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography – 2012. – Vol. A68, № 1 – P. 234.

3. Borovikova E.Yu. Vibrational spectra and factor-group analysis of rare-earth chromium borates,  $RCr_3(BO_3)_4$ , with  $R = La - Ho$  / Borovikova E.Yu., Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Kurazhkovskaya V.S., Maltsev V.V., Leonyuk N.I. // Vibrational spectroscopy – 2013. – Vol. 68 – P. 82-90.

4. Добрецова Е.А. Инфракрасная спектроскопия редкоземельных алюминиевых боратов  $RAI_3(BO_3)_4$  ( $R = Y, Pr - Yb$ ) / Добрецова Е.А., Боровикова Е.Ю., Болдырев К.Н., Куражковская В.С., Леонюк Н.И. // Оптика и спектроскопия – 2014. – Т. 116, № 1 – С. 91-98.

5. Borovikova E.Yu. Crystal growth, structure, infrared spectroscopy, and luminescent properties of rare-earth gallium borates  $RGa_3(BO_3)_4$ ,  $R = Nd, Sm-Er$  / Borovikova E.Yu., Boldyrev K.N., Aksenov S.M., Dobretsova E.A., Kurazhkovskaya

V.S., Leonyuk N.I., Savon A.E., Deyneko D.V., Ksenofontov D.A. // Optical Materials – 2015. – Vol. 49 – P. 304-311.

6. Dobretsova E.A. Vibrational spectroscopy of  $GdCr_3(BO_3)_4$ : quantitative separation of crystal phases / Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Popova M.N., Chernyshev V.A., Borovikova E.Yu., Maltsev V.V., Leonyuk N.I. // Journal of Physics: Conference Series – 2016. – Vol. 737, № 1 – P. 012035 [7 pages].

Вышеперечисленные публикации соответствуют теме диссертационной работы и полностью отражают её содержание.

Диссертация Добрецовой Елены Анатольевны «Комплексное исследование редкоземельных алюминиевых, хромовых и галлиевых боратов со структурным типом хантита» удовлетворяет критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 - оптика.

Заключение принято на расширенном заседании научного семинара отдела спектроскопии твердого тела Института спектроскопии РАН.

На заседании присутствовало 9 человек, в том числе 4 доктора наук и 3 кандидата наук. Результаты голосования: «за» - 9 чел., «против» - нет, воздержавшихся - нет.

Протокол № 1 от 4 октября 2016 года.

Председатель семинара,  
главный научный сотрудник  
отдела спектроскопии твердого тела,  
доктор физ.-мат. наук

  
Б.Н. Маврин

Подпись д.ф.-м.н. Б.Н. Маврина заверяю.

Ученый секретарь ИСАН  
кандидат физ.-мат. наук



  
Е.Б. Перминов