

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Попережая Сергія Миколайовича

«Спектральні особливості спінових та фононних збуджень в подвійних лужно-рідкісноземельних молібдатах та ербієвому алюмобораті»,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

за спеціальністю 01.04.11 – магнетизм

Дисертаційна робота Попережая Сергія Миколайовича є комплексним експериментальним дослідженням резонансних властивостей і спин-спінової взаємодії в рідкісноземельних молібдатах та ербієвому алюмобораті, також механізмів формування низькочастотного коливального спектру в подвійних молібдатах.

Тема дисертації є, безумовно, **актуальною**, насамперед тому, що досліджувані в ній рідкісноземельні подвійні молібдати і ербієвий алюмоборат мають широкий ряд властивостей, які успішно використовуються в сучасній науці й техніці. Зокрема, ці матеріали мають високу хімічну стабільність, термічну і радіаційну стійкість, широку область прозорості, високий поріг лазерного руйнування, що дозволяє їх використовувати в якості нелінійно-оптичних, люмінесцентних та лазерних матеріалів. Наприклад, особлива увага дослідників до молібдатів, що містять люмінесцентні елементи (Ce, Pr, Eu, Tb, Tm), обумовлена можливістю їх використання в якості люмінофорів для світлодіодів білого світіння (White Light-Emitting Diodes (WLED)), які є винятково стабільними й випромінюють люмінесценцією в широкому інтервалі довжин хвиль. Що стосується алюмоборатів, то, на додаток, в них було виявлено істотний магнітоелектричний ефект, що відкриває широкі можливості для його використання. З іншого боку, враховуючи шарувату структуру досліджуваних сполук, ці кристали зручно використовувати в якості простих модельних об'єктів для теоретичних досліджень низькочастотних фононних збуджень, застосовуючи модель одновимірного ланцюжка. Крім того, дослідження спінових кореляцій за низьких температур поблизу магнітного фазового переходу є одним з методів розв'язання проблем фізики магнетизму.

Актуальність досліджень підтверджується також тим, що результати, які становлять основний зміст дисертації, отримано у Фізико-технічному інституті низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України в рамках виконання тематичного плану інституту за відомчими тематиками НАН України: «Низькотемпературні властивості мультифероїків та структурованих і металоорганічних магнетиків» (шифр теми 1.4.10.4.11, державний реєстраційний номер 0107U000940, термін виконання 2007 – 2011 рр.), «Низькотемпературні

магнітні та оптичні властивості фероїків» (шифр теми 1.4.10.4.12, державний реєстраційний номер 0112U002636, термін виконання 2012 – 2016 рр.), «Фізичні властивості магнетоконцентрованих сполук і штучних структур з конкуруючими взаємодіями» (шифр теми 1.4.10.4.13, державний реєстраційний номер 0117U002288, термін виконання 2017 – 2021 рр.).

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів та списку використаних джерел. **Перший розділ** «Кристалічна структура, магнітні властивості подвійних молібдатів $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$) та ербієвого алюмобората $ErAl_3(BO_3)_4$ і фазові переходи, що в них спостерігаються (літературний огляд)» містить аналіз літературних даних за темою дисертаційної роботи. Літературний огляд, а також використані бібліографічні джерела, свідчать про достатній обсяг знань і ґрунтовний науковий підхід автора до проблеми.

У **другому розділі** «Експериментальні методи дослідження» описано методи вимірювань, використані в дисертаційній роботі, й застосоване експериментальне обладнання. Наведена у розділі інформація є достатньо докладною і чітко викладеною, що свідчить про високий науковий рівень здобувача.

У **третьому розділі** «Низькочастотна динаміка кристалічної ґратки подвійних молібдатів $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$)» представлено оригінальні результати експериментальних досліджень ІЧ спектрів подвійних молібдатів $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$), отриманих автором особисто. Наведено інформацію про низькочастотний коливальний спектр і описано механізми його формування. Вперше запропоновано ефективну модель «чотирихелементного пружного ланцюжка» з двома різними пружними константами для розрахунку закону дисперсії низькочастотних коливальних мод шарових сполук по всій зоні Бріллюена.

Четвертий розділ «Особливості резонансних властивостей $KTm(MoO_4)_2$ » присвячено резонансним дослідженням кристалу $KTm(MoO_4)_2$ з сильною анізотропією магнітних властивостей. Вперше спостережено потрійну структуру резонансної лінії поглинання іона Tm^{3+} в ЕПР спектрі монокристалу $KTm(MoO_4)_2$, та досліджено її поведінку при зростанні зовнішнього магнітного поля.

У **п'ятому розділі** «Прояви спінових кореляцій в монокристалічному $ErAl_3(BO_3)_4$ » наведено результати резонансних і калориметричних досліджень монокристалу $ErAl_3(BO_3)_4$. Вперше виявлено потрійну структуру основної резонансної лінії іона Er^{3+} і додаткову слабкоінтенсивну лінію, що має g -фактор, вдвічі більший g -фактора основної лінії в ЕПР спектрі монокристалу $ErAl_3(BO_3)_4$, а також визначено магнітний внесок в питому теплоємність ербієвого алюмоборату при низьких температурах.

У дисертаційній роботі отримана досить велика і оригінальна інформація відносно спектроскопічних властивостей рідкісноземельних подвійних молібдатів $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$), а також спінових кореляцій між рідкісноземельними іонами в подвійному калій-тулієвому молібдаті $KTm(MoO_4)_2$ та ербієвому алюмобораті $ErAl_3(BO_3)_4$. **Наукова новизна** роботи визначається такими найбільш суттєвими результатами:

- Вперше спостережено потрібну структуру резонансної лінії поглинання іона Tm^{3+} в ЕПР спектрі монокристалу $KTm(MoO_4)_2$, поява якої пов'язана зі спін-спіноюю взаємодією між іонами тулія і утворенням магнітних кластерів. Знайдено константи ефективної взаємодії в магнітних ланцюжках іонів Tm^{3+} .
- Вперше виявлено потрібну структуру основної резонансної лінії іона Er^{3+} і додаткову слабоінтенсивну лінію, що має g -фактор, вдвічі більший g -фактора основної лінії в ЕПР спектрі монокристалу $ErAl_3(BO_3)_4$. Показано, що спостережувані особливості спектрів ЕПР обумовлені проявами ближнього магнітного порядку в ербієвому алюмобораті.
- Вперше визначено магнітний внесок в питому теплоємність ербієвого алюмоборату за низьких температур. Показано, що температурна залежність магнітного внеску кількісно описується в рамках моделі, що враховує анізотропію спін-спінової взаємодії між рідкісноземельними іонами ербію, та знайдено параметри такої взаємодії.
- Вперше запропоновано ефективну модель «чотирьохелементного пружного ланцюжка» з двома різними пружними константами для розрахунку закону дисперсії низькочастотних коливальних мод шарових сполук по всій зоні Бріллюена. Показано, що така модель якісно описує експериментально отримані інфрачервоні спектри пропускання серії сполук $KR(MoO_4)_2$ ($R = Y, Dy, Er, Tm, Yb$). Встановлено параметри загасання в таких кристалах.

Достовірність і обґрунтованість результатів дисертації Попережая С.М. забезпечується: великою кількістю експериментальних даних, отриманих з використанням сучасного комплексного експериментального устаткування; ретельністю постановки експериментів і обробки отриманих результатів; публікацією робіт автора в провідних міжнародних фахових виданнях та апробацією результатів дисертації на багатьох міжнародних конференціях.

Наукова та практична цінність отриманих результатів.

Отримані в ході виконання дисертаційної роботи, результати мають фундаментальне значення, оскільки доповнюють та розширюють існуючі уявлення про властивості низькорозмірних систем. Запропонована модель «чотирьохелементного пружного ланцюжка» з двома масами і двома пружними константами дозволяє визначати параметри пружної підсистеми кристалів. Дана модель носить загальний характер та може бути

використана для дослідження інших шаруватих кристалів. Виявлення коливальних і обертальних мод в терагерцовій області спектра в кристалах калієвої підродини подвійних молібдатів відкриває перспективи використання цих матеріалів в якості детекторів терагерцового випромінювання. Отримані відомості про особливості спин-спінової взаємодії між рідкісноземельними іонами в кристалах сприяють розвитку теоретичних уявлень та створення нових мікроскопічних моделей для опису фізичних властивостей ізінговських і гейзенберґівських магнетиків. Інформація про спин-спінову взаємодію може бути використана при створенні більш якісних лазерних робочих тіл на основі боратів та подвійних молібдатів.

Основні результати дисертації Попережая С.М. повністю висвітлені у **6 наукових статтях** у провідних наукових виданнях України та за кордоном, що індексуються у наукометричній базі даних Scopus. Результати пройшли **апробацію** на 15 міжнародних конференціях, тези доповідей було опубліковано у відповідних збірниках. Дисертація є завершеною науковою працею, написана логічно та зрозумілою науковою мовою і оформлена відповідно діючим вимогам. **Автореферат** повністю та вірно відображає зміст і структуру дисертації. Тема роботи і суть її наукових результатів **повністю відповідають** паспорту спеціальності 01.04.11 – магнетизм.

До змісту дисертації є наступні **зауваження**:

1. У розділі 4, де розглядаються особливості резонансних властивостей $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$, наведено спектри ЕПР, отримані в широкому інтервалі магнітних полів й частот. Для пояснення потрібної структури спектрів ЕПР у сполучі $\text{KTm}(\text{MoO}_4)_2$ застосовано модель кластерного резонансу по аналогії зі спектрами інших речовин зі схожими магнітними і кристалічними властивостями. Доцільно було б дослідити температурну еволюцію спектрів ЕПР. Якщо потрібна структура спектру ЕПР є результатом локального магнітного впорядкування, то за температур, вищих за критичну, структура спектрів мала б зникнути, або принципово змінитися.
2. Враховуючи те, що іони тулію мають дві нееквівалентні позиції, було б корисно промодельювати формування спектру як результат інтегральної взаємодії цих двох позицій. Враховуючи низьку симетрію полієдрів $[\text{TmO}_8]$, можна припустити, що існуючі викривлення при зниженні температури збільшуються. Це не призводить до структурного переходу, але може впливати на формування спектру ЕПР.
3. Було б доцільно обговорити вплив на формування спектру ЕПР наявності у іона Tm^{3+} ядерного спіну $S = \frac{1}{2}$.
4. У розділі 5 при аналізі спектру ЕПР монокристалу $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$ використовується модель парних кластерів, що враховує анізотропію спин-спінової взаємодії між іонами

Er^{3+} . Було б корисним обговорити інші сценарії формування структури резонансної лінії.

5. В тексті дисертації подекуди використовуються позасистемні одиниці вимірювання частоти cm^{-1} , тоді як мають використовуватися одиниці SI.

Зазначені зауваження не стосуються сутності роботи, основних висновків та наукових положень, що виносяться на захист, і не впливають на високу загальну оцінку дисертації Попережая С.М.

Таким чином, дисертація С.М. Попережая є **завершеною науковою працею**, що містить нові результати, та в якій вирішено важливу задачу в області фізики магнетизму, а саме, виявлено особливості резонансних властивостей і спин-спінової взаємодії в рідкісноземельних молібдатах і алюмобораті та описано механізми формування низькочастотного коливального спектру в подвійних молібдатах.

Вважаю, що за актуальністю, новизною, обґрунтованістю і достовірністю отриманих наукових результатів та їх практичним значенням дисертація Попережая С.М. «Спектральні особливості спінових та фононних збуджень в подвійних лужно-рідкісноземельних молібдатах та ербієвому алюмобораті» задовольняє всім вимогам, які ставляться МОН України до кандидатських дисертацій, зокрема пунктів 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», а її автор, Попережай Сергій Миколайович, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальності 01.04.11 – магнетизм.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук, доцент

провідний науковий співробітник

Донецького фізико-технічного

інституту ім. О. О. Галкіна

НАН України (м. Київ)



К.В. Ламонова

Підпис К.В. Ламонової засвідчую:

Вчений секретар

Донецького фізико-технічного інституту імені О.О. Галкіна

Національної академії наук України (м. Київ)

кандидат технічних наук



В.Ю. Дмитренко