

Зам. директора Федерального государственного
Бюджетного учреждения науки Федеральный
исследовательский центр «Казанский научный
центр Российской академии наук»

профессор РАН Калачев А.А.

«29» ноября 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Успенской Юлии Александровны «Магнитно-резонансные исследования электронной структуры примесных центров и рекомбинационных процессов в кристаллах и керамиках на основе гранатов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Данная диссертационная работа является составной частью программы многолетних успешных исследований спиновых явлений и ОД ЭПР спектроскопии в полупроводниках, которая проводится в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Это предопределило и актуальность решаемых задач, и в целом уровень работы. Работа направлена на изучение свойств материалов, которые вызывают интерес с точки зрения их применения, например, для сцинтилляционных детекторов излучений и др. Получены новые интересные результаты, диссертант внес достойный личный вклад в получение результатов, изложенных в диссертации.

В первой главе диссертации дан обзор литературы. Рассмотрено применение монокристаллов и керамик граната для различных целей. Основной акцент сделан на применении граната в качестве сенсibilизатора в детектирующих системах для компьютерной рентгеновской и позитронно-эмиссионной томографии. Дано краткое описание методов магнитно-резонансной спектроскопии. Во второй главе приведено описание методов получения гранатовых кристаллов и керамик, использованных экспериментальных методов исследования образцов.

В диссертации приведен обстоятельный обзор исследований по теме работы. Однако, в процессе чтения возникает ряд вопросов. Хотелось бы, чтобы на защите диссертант прокомментировал некоторые вопросы по обзору.

1. Стр.35. «...чувствительность спектрометра ЭПР зависит от частоты как $1/(\omega^{(3/2)}) - 1/(\omega^{(9/2)})$ ».

Здесь сравниваются величины разной размерности (!?) Ниже по тексту приведены

- правильные утверждения о зависимости чувствительности ЭПР от частоты. В одном абзаце содержатся противоположные положения.
2. Стр.39. Возможные механизмы релаксации поперечной компоненты намагниченности, т.е. декогеренции электронных спинов (или фазовой релаксации электронных спинов) сведены к двум, что немного обидно за замечательно богатую физикой явление декогеренции электронных спинов.
 3. Стр.40. “Если через время τ после первого импульса приложить π - импульс, изменится знак угловой скорости компонент магнитного момента спинового пакета. Будет происходить такой же процесс, как в случае распада ССИ, но обращенный во времени. Поэтому к моменту τ после начала второго π - импульса компоненты намагниченности спинового пакета вновь соберутся, образуя макроскопическую намагниченность. Этот сигнал называется двухимпульсным (или первичным) электронным спиновым эхо (ЭСЭ)”. Это что-то новое. Знак угловой скорости прецессии спинов во внешнем поле в этом эксперименте не меняется. В интервале времени $(0, \tau)$ набирается фаза $\omega\tau$. 180 градусный импульс изменяет эту фазу на $\pi - \omega\tau$. Далее в интервале $(\tau, \tau + t)$ набегает дополнительно фаза ωt , и полная фаза прецессии становится равной $\pi - \omega\tau + \omega t$. В момент $t = \tau$ фаза прецессии спинов оказывается равной π НЕЗАВИСИМО от значения частоты прецессии.
 4. Стр.41. “Амплитуда сигнала ЭСЭ монотонно уменьшается с ростом интервала τ между формирующими эхо СВЧ-импульсами.” А как же ESEEM и т.д.?
 5. На стр. 49-50 неправильно даны ссылки на рисунок (2.9 вместо 2.4). Рис. 2.9 указан, как дифрактограмма.
 6. В диссертации регулярно, начиная с Введения (5 стр.) встречается фраза о «гигантских внутренних магнитных полях, создаваемых магнитными ионами». Эта фраза не сопровождается никакими пояснениями, вплоть до стр. 80, где указано, что «Локальные магнитные поля достигают десятков и сотен Тесла». Эта фраза сопровождается ссылкой на единственную работу [71] – книгу, изданную в 1967 году. Хотелось бы, получить более четкое представление, что именно диссертант подразумевает под этой фразой. О каком взаимодействии идет речь, это дипольный момент, квадрупольный, или что-то другое?

В третьей главе диссертации приведены результаты исследования методом ОДМР гранатов с низким (0.1 ат. %) и средним (4-8 ат. %) содержанием гадолиния. Спектры ОДМР наблюдались на допированных ионах церия. Показано, что отличие от метода ЭПР, селективность метода ОДМР позволяет наблюдать узкие линии в таких образцах с большой концентрацией ионов с магнитными моментами. При низком содержании гадолиния зарегистрированы спектры от резонансных переходов как церия, так и гадолиния. Сигнал на резонансных переходах гадолиния объяснен в рамках модели переноса поляризации в результате кросс-релаксации между ионами церия и гадолиния.

В этой главе приведено много экспериментальных данных ОД ЭПР спектров. Они могут быть основой для детального обсуждения. Эти данные свидетельствуют о большой работе, проведенной диссертантом, пополнена база данных. Но в обсуждаемой

диссертации дается только качественная интерпретация полученных данных. В частности, на рис.3.3. форма спектра ОДЭПР в $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$ никак не комментируется. Отмечается просто, что спектр уширяется. Не очень убедительно. Если обратиться к спектру ОДЭПР $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ на том же рисунке, можно представить себе, что произойдет при уширении каждой линии в спектре: они просто скомпенсируют друг друга. И не получится спектра вида спектра для $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$. Хороший экспериментальный материал приведенный в данной главе описан достаточно скудно. Приведена общая форма спин-гамильтонианов для предполагаемой спиновых систем. К сожалению, не приведены рассчитанные с помощью этих спин-гамильтонианов спектры ЭПР (резонансные частоты), не найдены параметры спин-гамильтонианов и т.д.

Усиление интенсивности дополнительных сигналов (см. рис. 3.10) с увеличением концентрации является аргументом в пользу отнесения этих сигналов к парам $\text{Gd}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$. Однако другие аргументы отсутствуют. На стр. 70 приведено следующее утверждение: «Исходя из положения линий в спектрах ОДМР на Рисунке 3.11, можно сделать грубую оценку величины спин-спинового взаимодействия в парах $\text{Gd}^{3+}-\text{Gd}^{3+}$, она составляет порядка $0,1 \text{ см}^{-1}$ ». Непонятно, на основании каких данных или моделирования сделаны эти оценки. Более того, в диссертации нет рисунка с таким номером (вероятно, предполагается рис.3.10). Автор не уточняет, какой именно параметр спин-спинового взаимодействия он оценивает, изотропную часть взаимодействия или анизотропную. Именно анизотропия взаимодействия приводит к появлению сигналов по обе стороны от спектра одиночного центра. Отсутствие сигналов в слабых полях не комментируется.

В **четвертой главе** приведены результаты исследования гранатов со 100% содержанием гадолиния. Большой интерес вызывает наблюдение гигантского (по выражению диссертанта) влияния внешнего постоянного магнитного поля на рекомбинационное излучение. Это весьма интересное явление, и надо с ним разбираться. Интерпретация, предложенная в диссертации, сводится к тому, что при определенных значениях индукции магнитного поля расщепления спиновых уровней двух парамагнитных центров А и В могут оказаться в резонансе. В результате, между ними может произойти взаимный переворот спинов. В свою очередь, это изменит спиновую мультиплетность, например, пары В и С, рекомбинация которой дает излучение.

Цитируем рассуждения диссертанта: «В спектре послесвечения керамики ($0,001\% \text{ Ce}$) наблюдается интенсивный сигнал 312 нм , соответствующий внутрицентральной люминесценции ионов Gd^{3+} ($6P_{7/2} - 8S_{7/2}$) [73] и широкая полоса рекомбинационного излучения. При увеличении температуры сигнал Gd^{3+} и широкая полоса излучения резко уменьшаются, и появляется полоса излучения Ce^{3+} . Эта люминесценция практически подавляет другие полосы в спектре послесвечения при комнатной температуре (Рисунок 4.1(а)). Таким образом, эффективность возбуждения излучения Ce^{3+} увеличивается с увеличением температуры. В кристаллах и керамиках граната с большей концентрацией церия наблюдается только излучение Ce^{3+} , и спектр мало меняется при изменении

температуры от 1,8 до 300 К. Эта полоса излучения соответствует хорошо известной 5d-4f люминесценции ионов Ce^{3+} ”.

А может все широкие линии имеют одну природу, нет перекачки рекомбинации в высвечивание церия при повышении температуры от 1.8 К до комнатной температуры?

На стр. 73 встречается следующее описание температурной зависимости сигнала: “При низкой концентрации церия дистанция между электронно-дырочными парами и ионами Ce^{3+} достаточно велика, и вероятность передачи энергии минимальна, так как требуется преодолеть потенциальный барьер. При повышении температуры вероятность передачи энергии от рекомбинирующих электронно-дырочных пар к ионам Ce^{3+} увеличивается и начинает превышать вероятность прямой рекомбинации. Соответственно, интенсивность широкой полосы рекомбинации (e-h) уменьшается, а ФЛ Ce^{3+} возрастает”.

Что имеется в виду под потенциальным барьером, который нужно преодолевать при передаче энергии? Каким образом при повышении температуры вероятность передачи энергии от рекомбинирующих электронно-дырочных пар к ионам Ce^{3+} увеличивается и начинает превышать вероятность прямой рекомбинации? Рассуждения, приведенные в диссертации, конечно, заслуживают внимание. Но есть и альтернативные возможности, и в будущем следует их также рассмотреть. Со времен давней классической работы Вигнера по влиянию парамагнитных частиц на орто-пара конверсию водорода хорошо известно, что для изменения мультиплетности пары спинов важную роль играет градиент магнитного поля. В ходе переключений магнитного поля можно ожидать создания градиентов магнитного поля (разной индукции магнитного поля в местах локализации, в данном случае электронного и дырочного) центров, рекомбинация которых дает наблюдаемое излучение.

В пятой главе основное внимание уделено исследованию гранатов, легированных ионами церия и марганца, импульсными методами ЭПР и ДЭЯР. Получены параметры сверхтонких и квадрупольных взаимодействий, сделана оценка о распределении спиновой плотности неспаренных электронов. Эта глава показывает хороший уровень владения диссертантом различными экспериментальными методами. Особо следует отметить результаты диссертанта по изучению локальных магнитных полей, создаваемых парамагнитными ионами, сверхтонкого взаимодействия неспаренных электронов с магнитными ядрами, ядерного квадрупольного взаимодействия, которое отражает градиент электрического поля в месте нахождения магнитных ядер. Для изучения этой проблемы использован современный инструментальный импульсного электронного парамагнитного резонанса, а именно эффект модуляции спада сигнала первичного электронного спинового эха за счет возбуждения запрещенных электрон-ядерных переходов при формировании сигнала спинового эха СВЧ импульсами, и методов двойного электрон-ядерного резонанса. Эти методы хорошо дополняют друг друга.

К замечаниям по пятой главе можно отнести некоторые фразы, которые могут трактоваться неоднозначно.

Стр. 92 «Отметим, что в случае $g_x, g_y > g_z$ мы получаем $B_0(g_x, g_y) < B_0(g_z)$ из-за обратной пропорциональности величин g и B_0 ». Вероятно, этой фразой автор описывает выполнение условия резонанса.

Стр. 93 не понятно, о чем идет речь в предложении «На Рисунке 5.1(а) вертикальными стрелками отмечены положения линий ...», т.к. линии на указанном рисунке соответствуют, на наш взгляд, не резонансным положениям для направления поля вдоль принципиальных осей g -тензора, а положениям поля в эксперименте по ДЭЯР.

В целом, диссертация читается легко. Объем выполненной работы соответствует уровню работ на соискание степени кандидата физико-математических наук. В ходе чтения диссертации возникли некоторые вопросы, которые уже были приведены выше в тексте. Оценивая диссертацию Успенской Ю.А. как квалификационную работу, следует признать, что диссертант получил хорошие научные результаты, они будут способствовать развитию физики магнитных явлений и физики конденсированного состояния, материаловедению, проявил себя квалифицированным исследователем.

Полученные результаты могут быть использованы в научных и прикладных исследованиях, проводимых в Казанском физико-техническом институте им.Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦРАН, Нижегородском Государственном университете, Институте физики полупроводников СО РАН, Физическом Институте им. Лебедева РАН, Институте физических проблем РАН, Институте физики металлов УроРАН, Казанском федеральном университете.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации, защищаемые положения и выводы.

Диссертация Успенской Ю.А. соответствует всем критериям (п.9-п.14) Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013, и требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Успенская Юлия Александровна, несомненно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Диссертация была заслушана и обсуждена 7 июня 2018 года на научном семинаре отдела химической физики Казанского физико-технический института им. Е.К. Завойского - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (КФТИ им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН) (Протокол № 10). Отзыв обсуждался и рекомендован к утверждению на открытом заседании Ученого совета КФТИ им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН 28 ноября 2018 года (протокол № 33). На заседании присутствовало 32 специалиста, среди них 15 докторов наук, 17 кандидатов наук, аспиранты, студенты.

Текст отзыва составили:

Научный руководитель ФИЦ КазНЦ РАН по направлению «Физика»

Д.-ф.м.н., профессор Салихов Кев Минуллович

Тел.: +7 (843) 2319102,

E-mail: salikhov@kfti.knc.ru

Старший научный сотрудник лаборатории спиновой физики и спиновой химии КФТИ
ФИЦ КазНЦ РАН

К.-ф.м.н., Кандрашкин Юрий Евгеньевич

Тел.: +7 (843) 2720503,

E-mail: spinalgebra@gmail.com

Подпись К.М. Салихова и Ю.Е. Кандрашкина заверяю

Главный ученый секретарь ФИЦ КазНЦ РАН

к.х.н.

e-mail: sufia@mail.ru

тел: (843) 231-90-08

С.А. Зиганшина

Ученый секретарь КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН

д.ф.-м.н

e-mail: vio@kfti.knc.ru

тел: (843) 231-90-86

В.К.Воронкова

Федеральное государственное бюджетное

учреждения науки «Федеральный исследовательский центр

Казанский научный центр Российской академии наук»

420111 Казань, ул. Лобачевского, 2/31

тел: (843) 292-75-97

Факс: (843) 272-77-45

www.knc.ru

e-mail: presidium@knc.ru