

Отзыв официального оппонента на диссертацию Успенской Юлии Александровны «Магнитно-резонансное исследование электронной структуры примесных центров и рекомбинационных процессов в кристаллах и керамиках на основе гранатов», представленной на соискание степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Актуальность. Кристаллы гранатов с примесью излучающих редкоземельных элементов и керамики на их основе являются уникальными системами для многочисленных применений. Также они являются модельными объектами для проведения фундаментальных исследований оптических и спиновых свойств редкоземельных примесей в конденсированных системах. Целью работы является изучение электронной структуры примесных центров переходных и редкоземельных элементов и спин-зависимых оптических процессов в кристаллах гранатов и керамиках на их основе методами магнитного резонанса.

Научная новизна. Применен новый вариант методики ОДМР, который может быть назван магнитным циркулярным дихроизмом в возбуждении люминесценции. Впервые оптически обнаружены эффекты кросс-релаксации между спиновыми уровнями церия и гадолиния в кристаллах гранатов. Обнаружено фундаментальное различие рекомбинационных процессов в немагнитных и магнитных матрицах. В облученных гадолиниевых кристаллических гранатах и керамиках при гелиевых температурах наблюдалось гигантское увеличение интенсивности послесвечения во внешнем магнитном поле.

Научная и практическая значимость. Одним из направлений диссертационной работы была разработка совместно с фирмой Philips материалов для позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) и компьютерной томографии (КТ), при этом методы магнитного резонанса были применены для исследования рекомбинационных процессов в этих материалах.

Новое направление в использовании гранатов с примесью излучающих редкоземельных ионов появилось в последнее время в связи с возможностью их потенциального использования в квантовых вычислениях и квантовых коммуникациях.

Оценка содержания работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка. Общий объем диссертации составляет 125 страниц, включая 34 рисунка.

Наиболее важными результатами работы являются:

1. В монокристаллах гранатов, легированных церием, при гелиевых температурах обнаружено изменение интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) Ce^{3+} в магнитном поле, зависящее от знака циркулярной поляризации возбуждающего света.
2. Наблюдалось влияние спинового состояния ионов гадолиния на оптические свойства примеси церия. Изучены особенности эффектов кросс-релаксации в трех типах гранатов, содержащих гадолиний: YAG с низким (менее 0,1 ат. %) содержанием гадолиния;
3. В облученных кристаллах и керамиках гадолиниевых гранатов с примесью церия при гелиевых температурах обнаружено гигантское увеличение интенсивности послесвечения во внешнем магнитном поле. Эффект стимуляции послесвечения магнитным полем объясняется огромными внутренними магнитными полями магнитных моментов неспаренных электронов ионов гадолиния, которые подавляют спин-зависимую рекомбинацию радиационных электронных и дырочных центров. Таким образом, показано, что в магнитных материалах энергия, хранящаяся после облучения, может быть высвобождена внешним магнитным полем. Показана

возможность влияния на источники излучения, ионы Ce^{3+} , путем изменения спинового состояния ближайших магнитных ионов. Это может оказаться особо важным при создании источников однофотонного излучения на основе Ce^{3+} и других редкоземельных ионов в гранатах.

4. Сильные внутренние магнитные поля и эффекты кросс-релаксации в кристаллах гадолиниевого граната $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}$ приводят к различным переходным процессам в люминесценции Ce^{3+} при приложении импульсного СВЧ-поля и возбуждении в видимом или УФ диапазоне.

5. Методики высокочастотного ЭПР и ДЭЯР применены для измерения сверхтонких и квадрупольных взаимодействий Ce^{3+} и Mn^{2+} в сцинтилляционных керамиках на основе гранатов. Получены первые результаты исследований ядерных квадрупольных взаимодействий алюминия в керамиках гранатов, которые позволяют различить октаэдрические и тетраэдрические положения алюминия в решетке.

Основные результаты работы опубликованы в ведущих высокорейтинговых журналах, таких как Physical Review B, Applied physics letters, Phys. Status Solidi (b), AIP advances, Applied Magnetic Resonance, Физика Твердого Тела, представлены на многочисленных международных и российских конференциях.

Основные выводы и результаты диссертационной работы научно обоснованы и их следует считать достоверными.

Хотелось бы отметить, что диссертант успешно использует новейшие методы магнитного резонанса, такие как высокочастотный ЭПР, оптическое детектирование магнитного резонанса и ДЭЯР, для исследования процессов фотолюминесценции в редкоземельных гранатах. Особо надо выделить использование ДЭЯР для определения величины градиента электрического поля, так как таких работ до сих пор практически не было.

Вообще, оформление диссертации заслуживает отдельной похвалы. Написана диссертация хорошим языком и читается хорошо.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

а) на стр. 25 потерял $\mathbf{g}$ в описании обозначений формулы (1.1); б) верхний индекс в $^{151}\text{Eu}^{2+}$ на стр. 26; в). «локальной симметрией» на стр 54; г). стр. 125, предпоследняя ссылка [79], верхний индекс Mn^{2+} ; д) на стр. 97 и 110 есть два абзаца, которые почти полностью повторяют друг друга.

Можно сделать также некоторые предложения по развитию исследований, представленных в диссертации.

1. Сравнение диамагнитных гранатов (Y) и парамагнитных (Gd). Внутренние магнитные поля оказывают значительное влияние на рекомбинацию электронов/дырок в этих соединениях. В облученных кристаллах и керамиках гадолиниевых гранатов с примесью церия при гелиевых температурах обнаружено гигантское увеличение интенсивности послесвечения во внешнем магнитном поле. В то же время существует еще такой тип парамагнетизма, как парамагнетизм Ван Флека, в котором редкоземельный ион (например, Tm^{3+}) находится в синглетном основном состоянии, а магнитный момент индуцируется магнитным полем. Очевидно, что влияние внутренних полей в таких парамагнетиках будет отличаться от влияния внутренних магнитных полей в алюминате-гранате Gd. Можно было бы в дальнейшем дополнить изучение влияния внутренних полей на рекомбинацию электронов/дырок изучением этого эффекта в алюминате гранате туллия.

2. Сравнение градиента электрического поля на различных положениях Al в гранатах. На основе данных ЯМР Al и расчетов градиента электрического поля V_{zz}

[78] в гранате туллия в диссертации было сделано заключение о том, что V_{zz} на октаэдрическом положении (А) значительно меньше, чем на тетраэдрическом положении (D). Так как заряд кислорода в этих расчетах оказался завышенным [78], представляется целесообразным сделать новые расчеты решеточной части V_{zz} (желательно с использованием метода Эвальда для расчета решеточных сумм, так как суммы типа $1/r^3$ являются условно сходящимися). Перспективно также рассчитать и вторую часть V_{zz} , связанную с плотностью электронных орбиталей на ядре Al.

3. В работе не анализируется возможность наблюдения ДЭЯР на ядрах марганца. Было бы полезно, обсудить этот вопрос.

Указанные замечания не снижают научной значимости и общей положительной оценки диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа, выполненная Ю. А. Успенской, является существенным вкладом в изучение электронных свойств редкоземельных гранатов. Объем выполненной экспериментальной работы очень большой. Публикации полностью отражают основные результаты работы. Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации.

Диссертационная работа Успенской Юлии Александровны по объему проведенных исследований и ценности полученных научных результатов удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения искомой степени кандидата физико-математических наук.

С.н.с. научной лаборатории теоретической и компьютерной физики кафедры теоретической физики Института Физики Казанского (Приволжского) Федерального Университета, ул. Кремлевская, д. 18, Казань, 420008

Д. ф.-м. н., (спец. 01.04.07 - физика конденсированного состояния)

sergey.andronenko@gmail.com , или SIAndronenko@kpfu.ru, тел. (812) 492-2357

29-11-2018

Андроненко Сергей Иванович