

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию соискателя Успенской Юлии Александровны на тему «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»

**Актуальность** выбранной соискателем темы диссертации не вызывает сомнения. Кристаллы люминесцирующих гранатов и керамики на их основе с примесями редкоземельных ионов являются одними из самых перспективных материалов для сцинтилляторов, применяемых в физике высоких энергий, в современных методах медицинской диагностики - позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) и компьютерной томографии (КТ), в качестве элементов нанофотоники, устройств и систем спинtronики. Поэтому изучение электронной структуры дефектов, примесных центров переходных и редкоземельных элементов, а также спин-зависимых оптических процессов в кристаллах гранатов и керамиках на их основе методами магнитного резонанса, несомненно, является актуальной задачей.

**Научные положения**, выдвигаемые соискателем, являются хорошо обоснованными, поскольку основываются на новых экспериментальных результатах, полученных на уникальной научной аппаратуре с использованием самых современных методик магнитного резонанса.

Среди результатов соискателя хотелось бы выделить следующие **новые результаты, имеющие фундаментальное научное значение**.

1. В монокристаллах гранатов, легированных церием, при гелиевых температурах обнаружено изменение интенсивности фотолюминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  в магнитном поле, зависящее от знака циркулярной поляризации возбуждающего света. Предложен и изучен новый вариант методики ОДМР, который может быть назван магнитным циркулярным дихроизмом в возбуждении люминесценции. Показано, что в кристаллах гранатов по изменению интенсивности люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , возбуждаемой циркулярно-поляризованным светом, могут быть зарегистрированы спектры ОДМР основного состояния этих ионов. Циркулярная поляризация возбуждения позволяет регистрировать изменение населенности одного из двух спиновых подуровней основного состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$  по изменению интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) и детектировать изменения в населенности этих уровней при ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

2. Впервые методом ОДМР ионов  $\text{Gd}^{3+}$ , в спектрах, зарегистрированных по изменению люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , обнаружены и изучены эффекты кросс-релаксации между спиновыми уровнями церия и гадолиния в кристаллах алюминий-иттриевых и алюминий-лютециевых гранатов, содержащих гадолиний в широком диапазоне концентраций (от 0,1 до 100 %). Обнаружены пары ионов гадолиния в кристаллах гранатов с концентрацией гадолиния 4-8 %.

3. В УФ-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. Стимуляция послесвечения магнитным полем может быть объяснена эффектами кросс-релаксации между спиновыми подуровнями иона  $Gd^{3+}$  и энергетическими уровнями радиационных электронных и дырочных центров. Кросс-релаксация приводит к переориентации спинов и стимулирует рекомбинацию. Энергия рекомбинации передается ионам  $Ce^{3+}$  и приводит к эффективной люминесценции  $Ce^{3+}$ . Таким образом, в магнитных материалах энергия, хранящаяся после облучения, может быть высвобождена внешним магнитным полем. Показана возможность влияния на источники люминесцентного 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. Проведена диагностика пространственного распределения спиновой плотности и градиента электрического поля в керамиках иттрий-алюминиевых, иттрий-галлиевых и смешанных иттрий-галлий-алюминиевых гранатов, легированных ионами церия и марганца. Результаты исследований ядерных квадрупольных взаимодействий ядер алюминия и галлия в керамиках граната позволяют различить октаэдрические и тетраэдрические положения данных атомов в решетке, что дает возможность решить задачу очередности замещения алюминия галлием в тетраэдрической и октаэдрической позициях кристаллической решетки.

Ряд новых результатов, полученных соискателем, имеет не только научное, но и практическое значение.

В работе исследованы новые перспективные материалы для сцинтилляционных детекторов, применяемых в ядерной физике, медицинской диагностике методами ПЭТ и КТ. Изучено воздействие магнитных примесей на излучательные свойства ионов  $Ce^{3+}$  в гранатах. Обнаружены эффекты воздействия внутренних магнитных полей на процессы высовечивания сцинтилляторов на основе кристаллов и керамик гранатов, показано, что использование гадолиния изменяет характеристики высовечивания кристаллов и керамик, что может привести к необходимости замены магнитного элемента ( $Gd$ ) на диамагнитные (например,  $Lu$ ). Получена информация о процессах взаимодействия оптической и спиновой систем, о распределении спиновой плотности и градиента электрического поля в керамиках на основе гранатов, включая смешанные гранаты, сделаны выводы о порядке встраивания различных элементов в структуру смешанных гранатов, что важно при разработке эффективных сцинтилляторов.

**Достоверность основных выводов и результатов диссертационной работы** подтверждается сопоставлением результатов исследования спектров магнитного резонанса на разных частотах, а также сравнением с результатами, полученными другими исследователями. Представленные в работе результаты опубликованы в ведущих научных журналах, индексируемых в Scopus и WEB of Science, и апробированы на российских и международных конференциях.

**Общая оценка диссертационной работы.** Данная диссертационная работа выполнена на актуальную тему и на высоком научном уровне. Полученные новые результаты имеют, несомненно, научную и практическую значимость. Выдвигаемые соискателем научные положения и выводы хорошо обоснованы и достоверны.

В качестве замечаний по работе можно отметить следующие:

1. В главах 3, 4, 5 при объяснениях эффектов, наблюдаемых при применении ОДМР, встречаются предложения, которые понятны только специалистам данного узкого профиля, т.е. имеют «сленговый» характер. Например, на стр. 71 есть такая фраза: «Циркулярная поляризация возбуждения позволяет контролировать населенность одного из двух спиновых подуровней основного состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$  по интенсивности ФЛ и детектировать изменения в населенности этих уровней по ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и кросс-релаксации  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ ». В соответствии с физическим смыслом наблюдаемых явлений правильно было бы построить эту фразу следующим образом: «Циркулярная поляризация возбуждения позволяет регистрировать изменение населенности одного из двух спиновых подуровней основного состояния ионов  $\text{Ce}^{3+}$  по изменению интенсивности ФЛ и детектировать изменения в населенности этих уровней по ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и кросс-релаксации  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ ». Аналогичный «сленговый» характер имеет словосочетание «порошковый образец», хотя реально в работе такие образцы не исследуются.

2. В пятой главе на рис.5.1 изображены два спектра ЭПР ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в керамике  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (сплошной линией – экспериментальный спектр по сигналу ЭСЭ и пунктирной линией – моделированный спектр). По характеру линий они заметно отличаются. В тексте диссертации нет объяснения, чем обусловлено такое отличие.

3. В пятой главе приводится спин-гамильтониан для анализа спектров ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  (выражение 5.6 на стр.103). Но в этом выражении отсутствует член, учитывающий сверхтонкое взаимодействие между спином электрона  $\text{Mn}^{2+}$  и ядром  $^{55}\text{Mn}$  с ядерным спином  $I=5/2$ . Хотя перед этим (на стр.102) автор проводит анализ расщепления линий тонкой структуры на шесть линий ЭПР, обусловленных сверхтонким взаимодействием между спином электрона  $\text{Mn}^{2+}$  и ядром  $^{55}\text{Mn}$  с ядерным спином  $I=5/2$ . Кроме того, в спин-гамильтониане приведены члены, отвечающие за сверхтонкое, квадрупольное и ядерное зеемановское взаимодействия с ионами лигантов, хотя, как справедливо отмечает сам автор, при измерениях ЭПР, как правило, не удается получить информацию об этих взаимодействиях. Для этих целей соискателем был использован метод ДЭЯР. Поэтому в предложении, предшествующем выражению (5.6), правильнее было указать, что это выражение использовалось для анализа спектров ЭПР и ДЭЯР  $\text{Mn}^{2+}$ .

4. В работе встречаются некоторые грамматические и стилистические ошибки, которые носят несущественный характер.

Отмеченные недостатки не влияют на общую высокую оценку качества выполненной работы.

Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертационной работы.

**Заключение.** Представленная диссертационная работа «МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ И РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛАХ И КЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ ГРАНАТОВ» полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 года (в ред. Постановлений Правительства РФ № 335 от 21.04.2016, № 748 от 02.08.2016, № 650 от 29.05.2017, № 1024 от 28.08.2017), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Успенская Юлия Александровна,

заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент,  
кандидат физико-математических наук,  
доцент, зам. заведующего каф. физики по научной работе  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический  
университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина)» (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)

Богачев Юрий Викторович

30 ноября 2018 г.

**Контактные данные.**

Почтовый адрес: 197376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, д.5

Телефон: +7(812) 346-29-82.

Эл. почта: [physics@etu.ru](mailto:physics@etu.ru)