



МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого»
(ФГАОУ ВО «СПбПУ»)

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
ФГАОУ ВО «СПбПУ»
д. т. н., член-корреспондент РАН, профессор
Сергеев В.В.
« ____ » _____ 2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» – на диссертационную работу **Единач Елены Валерьевны на тему «Высокочастотная спектроскопия электронного парамагнитного резонанса спиновых примесных центров в гранатах и карбиде кремния»**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Актуальность работы. Диссертационная работа Единач Е.В. посвящена изучению примесных центров в гранатах и карбиде кремния методами высокочастотной спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Исследуемые в работе свойства примесных центров – такие, как электронная структура, положение в кристаллической решетке и особенности взаимодействия с оптическим и микроволновым излучением - представляют несомненный интерес как для разработки технологий производства новых материалов, так и для прикладных задач квантовой оптики. В работе Единач Е.В. убедительно продемонстрированы возможности метода высокочастотного ЭПР и ОДМР (оптически детектируемого магнитного резонанса). Несомненно, полученные в диссертации Единач Е.В. результаты являются актуальными и своевременными.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы (123 источника). Во введении формулируются цели и задачи диссертационной работы, обосновывается актуальность научного исследования, достоверность полученных результатов, указывается научная новизна и практическая значимость работы. Формулируются основные положения, выносимые на защиту. Приводятся сведения о структуре и объеме диссертации, а также апробация результатов исследования.

В первой (обзорной) главе приведено описание используемых методов ЭПР и ОДМР, показаны структуры исследованных материалов граната и карбида кремния, кратко описаны радиоспектроскопические исследования этих материалов.

Во второй главе Единач Е.В. подробно описывает разработанный в лаборатории Микроволновой спектроскопии кристаллов ФТИ им. А.Ф. Иоффе ЭПР/ОДМР-спектрометр с рабочими частотами 94 ГГц и 130 ГГц. Также приводится информация об используемых в диссертационной работе экспериментальных установках и объектах исследования.

Третья глава посвящена изучению ионов с целочисленным спином (некрамерсовых ионов Tb^{3+}) в кристаллах иттрий-алюминиевого граната. Кроме сигналов ЭПР ионов церия и гадолиния, были обнаружены новые спектры ЭПР в виде четверок анизотропных линий. По сверхтонкой структуре было идентифицировано семейство центров Tb^{3+} и определены их параметры. Кроме сигналов основного центра Tb^{3+} были обнаружены сигналы меньшей интенсивности, которые можно отнести к центрам тербия, отличающимся расщеплением в нулевом поле. По интенсивности люминесценции церия, возбуждаемой циркулярно-поляризованным светом, был зарегистрирован ОДМР центров тербия с разрешенной сверхтонкой структурой. Наблюдение ОДМР ионов Tb^{3+} по фотолюминесценции ионов Ce^{3+} показало, что населенность спиновых подуровней основного состояния Ce^{3+} зависит от спиновой поляризации Tb^{3+} .

В четвертой главе изучаются примесные и редкоземельные ионы в кристаллах и керамиках на основе гранатов. Методом ЭПР были определены кристаллографические положения ионов Mn^{2+} в кристалле иттрий-алюминиевого граната. В области разрешенных и запрещенных переходов ионов Mn^{2+} было обнаружено влияние микроволнового поглощения на интенсивность фотолюминесценции в кристалле граната. Наблюдение сигналов ОДМР запрещенных переходов ионов Mn^{2+} подтвердило, что они принадлежат изолированным ионам марганца. Также в скнтилляционных керамиках методом высокочастотного ЭПР на частоте 94 ГГц идентифицированы переходные и редкоземельные примесные ионы. Проведено моделирование анизотропных спектров ЭПР в порошковых материалах путем усреднения этих спектров ЭПР по различным ориентациям.

В пятой главе продемонстрированы возможности применения высокочастотного ЭПР в непрерывном и импульсном режимах для идентификации электрически активных примесей, таких как мелкие доноры азота, мелкие акцепторы бора и глубокие компенсирующие примеси ванадия, в различных кристаллических позициях в карбиде кремния.

Новизна исследований и полученных результатов. В работе получен ряд важных результатов, имеющих научную новизну. Методом высокочастотного ЭПР в кристаллах иттрий-алюминиевого граната было обнаружено и идентифицировано по сверхтонкой структуре семейство центров Tb^{3+} с целочисленным спином (некрамерсовы ионы Tb^{3+}), и определены их параметры. Наряду с ионами Tb^{3+} , находящимися в регулярном кристаллическом окружении, наблюдались спектры ЭПР ионов Tb^{3+} , имеющие дефекты в ближайшем окружении. Магнитный резонанс ионов Tb^{3+} также был зарегистрирован по изменению фотолюминесценции ионов Se^{3+} в кристалле YAG, легированным церием и тербием, что явилось прямым доказательством взаимодействия между этими ионами в кристалле.

Показано, что при возбуждении циркулярно-поляризованным светом интенсивность фотолюминесценции ионов Mn^{2+} в позициях иттрия в YAG отражает населенности спиновых подуровней основного состояния этих ионов. Использование метода высокочастотного ЭПР позволило идентифицировать примеси переходных и редкоземельных элементов в сцинтилляционных керамиках на основе гранатов.

Продемонстрированы возможности метода высокочастотного ЭПР для проведения химической и структурной идентификации основных электрически активных парамагнитных примесей (азота, бора, некрамерсовых ионов ванадия) в карбиде кремния. В низкотемпературных ЭПР-экспериментах в сильных магнитных полях с высоким фактором Больцмана установлен нормальный порядок спиновых подуровней глубокой компенсирующей примеси ванадия в трех кристаллографических позициях карбида кремния политипа 6H.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов. Достоверность полученных результатов обусловлена применением современных экспериментальных методов, сопоставлением результатов исследования спектров магнитного резонанса на разных частотах, а также сравнением с результатами, полученными другими исследователями.

Научная и практическая значимость. Проведенные исследования позволили получить сведения о зарядовых состояниях, кристаллографических положениях, наличии неконтролируемых примесей в кристаллах гранатов и сцинтилляционных керамиках на их основе. Это представляет интерес как для улучшения технологии роста кристаллов, так и для модификации устройств квантовой электроники (светодиодов, фотодетекторов).

Кристаллы, легированные редкоземельными элементами, являются перспективными системами для квантовых вычислений и хранения оптической информации. Комбинирование методов высокочастотного ЭПР и ОДМР демонстрирует передачу

энергии между некрамерсовыми ионами (с целочисленным спином) и ионами Ce^{3+} , являющимися идеальными излучателями.

Экспериментальные данные, полученные в ходе ЭПР-исследований редкоземельных ионов, включающих некрамерсовы ионы Tb^{3+} в кристаллах иттрий-алюминиевого граната, показали наличие нескольких типов центров, различающихся расщеплением энергетических уровней в нулевом поле. Наблюдение нескольких типов центров Tb^{3+} свидетельствует о различном окружении этих ионов в кристалле.

Обнаружено влияние микроволнового поглощения в области разрешенных и запрещенных переходов ионов Mn^{2+} на интенсивность фотolumинесценции в кристалле YAG, легированном марганцем.

Одним из необходимых требований при производстве устройств на основе карбида кремния является контроль за полуизолирующими свойствами материала, а также за концентрацией электрически активных примесей, ответственных за электронную и дырочную проводимость. Метод высокочастотного ЭПР позволяет проводить химическую и структурную идентификацию этих примесей и определять порядок расположения спиновых подуровней.

Рекомендации по использованию результатов работы. Полученные в рассматриваемой диссертации результаты могут быть использованы в научных и прикладных исследованиях, проводимых в Казанском физико-техническом институте РАН, Нижегородском Государственном университете, Институте физики полупроводников СО РАН, Институте физики твердого тела РАН, Физическом Институте им. Лебедева РАН, Институте физических проблем РАН, Казанском федеральном университете.

Замечания по диссертационной работе. По диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. Вызывает нарекания изложение материала в разделе 3.2, особенно на фоне того, что предыдущие разделы главы 3 описаны на хорошем уровне. В разделе 3.2 приведены данные ОДМР Tb^{3+} по фотolumинесценции Ce^{3+} в YAG. Затем вместо обсуждения полученных результатов по переносу энергии $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ следуют рассуждения о том, что: “Перенос энергии от донора к акцептору играет важную роль в твердотельных лазерах и биологических системах”. Приведена формула вероятности излучательного переноса энергии, хотя она не используется, и в дальнейшем отдаётся предпочтение безызлучательному, резонансному переносу, для вероятности которого соответствующая формула не представлена. Указано известное из литературы критическое расстояние для передачи энергии $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, а расстояние между ионами Tb^{3+} и Ce^{3+} в исследуемых кристаллах не указано. В результате, обсуждение переноса энергии между Tb^{3+} и Ce^{3+} ионами представляется запутанным и имеющим слабую связь с безусловно новым и интересным основным экспериментальным результатом раздела, а именно с влиянием спиновых процессов

на эффективность безызлучательного (резонансного) переноса энергии при гелиевых температурах.

2. В главе 4, раздел 4.1 приведены спектры фотолюминесценции YAG:Mn (рис 4.3а,б), с множеством перекрывающихся полос излучения марганца. Известно (см. Küick, *Phys. Rev. B* 57.4 (1998): 2203.), что наличие нескольких полос связано с разными валентностями марганца (Mn^{4+} и Mn^{3+}), эта особенность не изучена автором подробно.
3. Имеются разделы работы, которые вызывают вопросы:
 - На рисунке 3.2 приведены экспериментальные ЭПР спектры различных (1-6) позиций иона Tb^{3+} и расчетные угловые зависимости резонансов, связанных с 3-6 позициями иона. Почему не приведены расчетные зависимости для позиций 1-2?
 - На рисунках 4.5 и 4.6 приведено сравнение экспериментальных и расчётных спектров ЭПР Gd^{3+} , Ce^{3+} и Yb^{3+} в керамиках гранатов. Для Ce^{3+} и Yb^{3+} получено хорошее соответствие между модельными и экспериментальными кривыми. Почему для Gd^{3+} наблюдается значительное расхождение данных?
4. Отметим некоторые неточности:
 - Непонятна фраза в разделе 1.3.1: “В спектрах возбуждения Tb^{3+} преобладал $5d$ переход $4f^8 \rightarrow 4f^7$.”
 - Последнее предложение перед разделом 1.3.3 «...имеет некоторые безызлучательные процессы...[53]» не ясно.
 - В разделе 3.2 при описании спектра люминесценции, рис. 3.11, упоминаются переходы $^5D_3, ^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5$), в то время как на рисунке приведены только $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ переходы.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку и не снижают научной и практической ценности диссертации.

Апробация работы. Диссертационная работа Е.В. Единач выполнена на высоком и современном научном уровне и является весомым вкладом в развитие физики магнитных явлений и физики конденсированного состояния. Основные результаты этой работы опубликованы в ведущих реферируемых российских и зарубежных высокорейтинговых научных журналах (*Physical Review B*, *Applied Magnetic Resonance*, *Физика Твёрдого Тела*, *Физика и Техника Полупроводников*), доложены на многих международных и российских конференциях, семинарах.

Заключение. Рассматриваемая диссертационная работа посвящена актуальной теме, соискателем проведен значительный объем исследовательской работы, продемонстрировано полное соответствие приемов и методов исследований поставленной в работе цели, полученные в работе результаты обладают необходимой новизной и значимостью.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации, защищаемые положения и выводы. Представленная диссертация соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-

математических наук. Её автор Единач Елена Валерьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Отзыв составил:

Профессор кафедры физики
ФГАОУ ВО «СПбПУ Петра Великого»
д.ф.-м.н., профессор
Тел: +7 (812) 552-77-90
E-mail: 5527790@physics.spbstu.ru

П.А. Родный

Доклад Е.В. Единач, отражающий основные результаты диссертации, был заслушан на заседании кафедры физики ФГАОУ ВО «СПбПУ Петра Великого» 21 мая 2021 г, протокол №8.

Заведующий кафедрой физики
ФГАОУ ВО «СПбПУ Петра Великого»,
д.ф.-м.н., доцент
тел.: (812) 552-77-90

Е.Г. Апушкинский

Секретарь

Н.Н. Горобей

Сведения о ведущей организации. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» 195251 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д.29.
Тел: +7 (812) 775-05-30
E-mail: office@spbstu.ru