

ОТЗЫВ

официального оппонента Власенко Леонида Сергеевича на диссертационную работу Единач Елены Валерьевны «Высокочастотная спектроскопия электронного парамагнитного резонанса примесных спиновых центров в гранатах и карбиде кремния», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), которой посвящена диссертационная работа Единач Елены Валерьевны, является уникальным направлением физики твердого тела, позволяющим не только установить электронную структуру различных примесных центров и структурных дефектов на атомном уровне, но и детально исследовать электронно-ядерные магнитные взаимодействия, взаимодействия парамагнитных центров с кристаллическим полем и с электромагнитным излучением. Важным и актуальным является выбор объектов исследований, таких как иттрий-алюминиевые гранаты, активированные ионами церия, гадолиния, марганца, а также монокристаллы карбида кремния. Информация о свойствах парамагнитных центров в этих материалах используется в различных приборах и устройствах, таких, например, как квантовые парамагнитные усилители и генераторы, магнитометры, сцинтилляционные счетчики, оптические преобразователи.

Отличительной особенностью представленной диссертационной работы является использование высокочастотного спектрометра ЭПР, работающего на частотах 94 ГГц и 130 ГГц как в непрерывном, так и в импульсном режимах, разработанного в лаборатории Микроволновой спектроскопии кристаллов ФТИ им А. Ф. Иоффе. В отличие от промышленных спектрометров ЭПР, работающих на более низких частотах (9 ГГц и 30 ГГц), повышение рабочей частоты микроволнового поля позволяет не только увеличить чувствительность и разрешающую способность, но и расширить класс исследуемых объектов, в частности кристаллов, активированных парамагнитными ионами с большими расщеплениями электронных уровней в нулевом магнитном поле. Кроме того, разработанный ЭПР/ОДМР-спектрометр позволил регистрировать спектры люминесценции и оптического детектированного магнитного резонанса (ОДМР).

Исходя из вышесказанного, тема диссертационной работы Единач Елены Валерьевны «Высокочастотная спектроскопия электронного парамагнитного резонанса примесных спиновых центров в гранатах и карбиде кремния», является **актуальной**.

Диссертация Единач Е. В. состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Содержит 39 рисунков и 3 таблицы.

Во **Введении** обоснована актуальность проведенных исследований, их цель и задачи. Обосновывается также их научная и практическая и значимость, формулируются основные результаты, выносимые на защиту и их достоверность.

В **первой главе** достаточно полно представлен обзор физических принципов методов спектроскопии ЭПР и ОДМР в твердых телах, проведен детальный анализ литературных данных по структуре и свойствам материалов исследованных в диссертации и обоснован выбор объектов исследований. Дан обзор парамагнитных свойств ионов переходных и редкоземельных элементов в исследованных кристаллах.

Вторая глава посвящена описанию методики экспериментов. Основное внимание уделено описанию высокочастотного спектрометра ЭПР/ОДМР, принципов его работы и специфике проведения экспериментов. Также приведено описание методов изготовления образцов.

В **третьей главе** изложены результаты исследований ионов тербия Tb^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате (YAG). Эксперименты проводились с монокристаллами YAG, легированными церием и гадолинием. Наряду с ЭПР спектрами ионов Ce^{3+} и Gd^{3+} , были обнаружены и идентифицированы по сверхтонкой структуре новые спектры ионов Tb^{3+} , входящих в кристалл в виде неконтролируемой примеси, что демонстрирует высокую чувствительность аппаратуры и возможность анализа состава примесных атомов.

Использование высокочастотной ЭПР-спектроскопии позволило обнаружить дополнительные спектры ионов Tb^{3+} с одинаковой симметрией, но незначительным изменением расщепления уровней энергии в нулевом магнитном поле. Детальное исследование угловых зависимостей положения линий ЭПР и теоретический анализ этих зависимостей позволили определить параметры новых спектров ЭПР ионов Tb^{3+} в YAG.

Следует отметить важный результат, обнаруженный в ОДМР экспериментах, а именно, изменение интенсивности фотолюминесценции центров Ce^{3+} при возбуждении магнитного резонанса парамагнитных центров Tb^{3+} , что свидетельствует о взаимодействии между этими центрами с передачей энергии и спина от Tb^{3+} к Ce^{3+} .

Четвертая глава посвящена изучению примесей переходных и редкоземельных элементов в кристаллах и керамиках на основе гранатов, используемых в качестве сцинтилляционных материалов.

Проведены детальные исследования ионов Mn^{2+} в кристаллах YAG. Установлены симметрия, положение в решетке и параметры спинового гамильтониана этих центров. Обнаружено влияние микроволнового поля в области разрешенных и запрещенных переходов ионов Mn^{2+} на интенсивность фотолюминесценции, что позволило осуществить регистрацию их ОДМР спектров и на основании этих результатов связать полосу фотолюминесценции с максимумом интенсивности при 580 нм с ионами марганца, занимающими додекаэдрические позиции в решетке YAG.

Специфика регистрации и исследования спектров ЭПР в керамиках, представляющих собой неупорядоченные системы, заключается в том, что угловые зависимости спектров усредняются по всем направлениям, что приводит к значительному уменьшению интенсивности сигналов, детектируемых как распределение ЭПР поглощения в широкой области магнитных полей. Благодаря высокой чувствительности разработанного ЭПР-спектрометра, были обнаружены и идентифицированы спектры ЭПР примесных атомов хрома и редкоземельных элементов

в сцинтилляционных керамиках иттрий-алюминиевого граната. Проведено моделирование анизотропных спектров ЭПР в порошкообразных материалах путем усреднения этих спектров ЭПР по различным ориентациям.

Пятая глава посвящена исследованиям электрически активных примесей в кристаллах и гетероструктурах карбида кремния. Путем сравнения и анализа спектров ЭПР, зарегистрированных на различных частотах (9,4 ГГц, 94 ГГц и 130 ГГц), удалось идентифицировать мелкие доноры азота, мелкие акцепторы бора и примесные атомы

ванадия, образующие глубокие уровни в запрещенной зоне, расположенные в различных позициях кристаллической решетки.

В Заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы.

Научная новизна и достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. В диссертационной работе проведено подробное описание разработанного высокочастотного спектрометра ЭПР/ОДМР, позволившего существенно расширить возможности ЭПР спектроскопии как в непрерывном, так и в импульсном режимах, исследовать спектры люминесценции и ОДМР. По существу, была разработана новая методика исследований спектроскопии магнитного резонанса нового класса парамагнитных центров, спектры ЭПР которых было невозможно наблюдать ранее. Был обнаружен ряд новых спектров ЭПР переходных металлов и редкоземельных элементов в различных, важных для практического применения кристаллах. Для этих парамагнитных центров получены данные о симметрии, структуре энергетических уровней, положении атомов в решетке, определены параметры спин-гамильтониана и кристаллического поля.

Научная и практическая ценность полученных в диссертационной работе результатов заключается в новой научной информации о многих парамагнитных центрах в различных кристаллах, которая, несомненно, будет использована в множестве прикладных физических исследованиях, а также при разработке материалов и приборов квантовой оптики, спинтроники, магнетизма.

Достоверность и обоснованность результатов работы, выводов и защищаемых положений подтверждается:

- использованием современного комплекса экспериментальных методик, позволяющего проводить корреляцию между результатами, полученными с помощью разных методов;
- воспроизводимостью параметров исследованных материалов и результатов экспериментов;
- сравнением полученных результатов с результатами других работ, в той части, где это возможно;
- соответствием полученных результатов теоретическим моделям наблюдаемых явлений.

Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертации.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Во многих ЭПР-исследованиях при анализе и расшифровке спектров уделяется особое внимание форме линий ЭПР-спектров. В разделе 3.1.1 на рисунках 3.1-3.4 показаны зарегистрированные спектры ЭПР ионов тербия при различной ориентации кристалла (Рис. 3.1-3.3) и при различных температурах (Рис. 3.4). Желательно было бы в тексте пояснить, с чем связано изменение ширины и формы линий магнитного резонанса.
2. В разделе 3.2 исследован интересный эффект регистрации спектра ОДМР ионов Tb^{3+} по изменению интенсивности фотолюминесценции церия. Для более полного понимания физических процессов в этих экспериментах следовало бы обсудить, почему спектры ОДМР наблюдаются для основного состояния этих ионов.

3. В 5-й главе исследуются кристаллы SiC с примесью ванадия, создающей полуизолирующие свойства. Но не обсуждаются другие возможности создания полуизолирующих свойств, как например, собственные дефекты в GaAs. Интересно было бы осветить этот вопрос.

Указанные замечания носят, скорее, рекомендательный характер и не снижают положительной оценки диссертационной работы, выполненной на высоком научном уровне.

Заключение. Считаю, что диссертационная работа Единач Елены Валерьевны «Высокочастотная спектроскопия электронного парамагнитного резонанса примесных спиновых центров в гранатах и карбиде кремния» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» согласно Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, а ее автор, Единач Елена Валерьевна, безусловно, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук.

Официальный оппонент

доктор физико-математических наук по специальности 01.04.10 – Физика полупроводников,
главный научный сотрудник лаборатории Спиновых и оптических явлений в полупроводниках Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук

«3» июня 2021 г.

Власенко Леонид Сергеевич

Контактные данные:

194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26

Тел.: +7 (812) 292-73-42

e-mail: Leovlas@solid.ioffe.ru

Подпись Власенко Л. С. удостоверяю,
Ученый секретарь ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН
к. ф.-м. н.

Патров М. И.