

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Шакурова Гильмана Султановича** **ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИМЕСНЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ ИОНОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛАХ**, представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 - физика магнитных явлений

Исследователи, использующие в своей работе коммерческие спектрометры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), успешно решают проблемы определения параметров энергетического спектра, структуры и динамики большинства крамерсовых парамагнитных центров, тогда как изучение некрамерсовых и других парамагнитных ионов, демонстрирующих большое расщепление в нулевом магнитном поле, наталкивается на трудности. Увеличение рабочей частоты промышленных спектрометров не решает всех указанных проблем. В связи с этим создание высокочастотного перестраиваемого ЭПР спектрометра, разработка методики измерений и определение этим методом энергетических, а также структурных параметров большого ряда примесных редкоземельных и переходных ионов в диэлектрических и полупроводниковых кристаллах, чему посвящена рецензируемая диссертация, **несомненно, актуальны**.

Например, тройные полупроводниковые соединения типа $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ ($A=Zn, Cd$; $B=Ga, In$; $C=S, Se$) обладают широкими областями прозрачности и нелинейными свойствами, а также характеризуются высокой фотопроводимостью и люминесценцией в видимом диапазоне. Поскольку легирование этих кристаллов ионами металлов переходных групп позволяет влиять на люминесцентные и проводящие свойства, данное направление исследований является **практически важным** и перспективным для оптоэлектроники. Однако на сегодняшний день работы такого плана практически отсутствуют.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитированной литературы из 182 наименований. Общий объем составляет 253 страницы, включая 107 рисунков и 8 таблиц.

Во введении приводится обоснование актуальности диссертационной работы, а также формулируются ее цели и задачи. Здесь же представлены положения, выносимые

на защиту, раскрыта научная новизна и практическая ценность полученных результатов, указаны области их применения (более предметно об этом говорится в разделах глав), отмечен личный вклад автора работы.

Результаты **оригинальных** исследований представлены в главах 1-5.

Первая глава диссертации посвящена описанию проведенной автором модернизации перестраиваемого по частоте ЭПР спектрометра. В результате существенно, как вверх, так и вниз, расширен частотный диапазон, проведена оптимизация квазиоптического тракта, предусмотрена возможность измерять спектры при оптическом возбуждении, разработан пакет программ, обеспечивающий управление спектрометром и осуществляющий регистрацию спектров.

Во второй главе приведены результаты исследований методом высокочастотного ЭПР кристаллов с примесью ионов группы железа. Автором идентифицированы центры Cr^{2+} в тиогаллате кадмия и серебра, фторидах кальция и кадмия, ионы Fe^{2+} и Cr^{4+} в форстерите, а также Cr^{3+} и Cr^{4+} в литий-скандиевом германате. **Абсолютно новым и практически важным** результатом является определение природы, структуры и взаимодействия примесных ионов хрома и железа в тиогаллате кадмия. Исследование природных и искусственных кристаллов форстерита (Mg_2SiO_4) позволило получить **полезную для минералогии количественную информацию** о замещении ионами железа двух структурно неэквивалентных позиций магния. На основании анализа параметров спинового гамильтониана сделан вывод о локализации лазерного иона Cr^{3+} в октаэдрической позиции Sc^{3+} литий-скандиевого германата LiScGeO_4 .

В третьей главе диссертации рассмотрены возможности высокочастотной ЭПР-спектроскопии в исследовании редкоземельных ионов. Большой ряд РЗ ионов (Tb^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+}) и их ассоциаций был исследован в ванфлековских парамагнетиках KPb_2Cl_5 , YF_3 , KY_3F_{10} , в соединениях LiYF_4 и LiLuF_4 , в кристаллах шеелита CaWO_4 и двойном бромиде цезия кадмия CsCdBr_3 . Спектры центров Tb^{3+} , наблюдаемые в KPb_2Cl_5 , удалось объяснить в рамках модели обменных зарядов, предполагая локальную зарядовую компенсацию ближайшей калиевой вакансией. Обнаружено, что высокочастотные ЭПР спектры кристаллов $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ не демонстрируют особенностей (неэквидистантность сверхтонкой структуры, небольшие соотношения интенсивностей), наблюдаемых в оптических спектрах, найдены причины этого эффекта. В кристаллах LiYF_4 , содержащих ионы Er^{3+} и Ho^{3+} , и $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}^{3+}$ **впервые** изучена изотопическая структура линий ЭПР парамагнитных ионов, вызванная изотопическим беспорядком в литиевой подрешетке. В кристалле $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ наряду с аксиальным центром гольмия **впервые**

обнаружены четыре низкосимметричных центра Ho^{3+} , обусловленные локальной зарядовой компенсацией.

Четвертая глава представляет изложение результатов исследования больших «редкоземельных» кластеров в кристаллах со структурой флюорита. **Оригинальным результатом** является прямое определение спектральных параметров и теоретическое рассмотрение энергетического спектра некрамерсова иона Tm^{3+} , локализованного в иттриевом или лютециевом октаэдрическом кластере, в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Y}$ (1мол%) и $\text{SrF}_2:\text{Lu}$ (3мол%), соответственно.

Пятая глава диссертации посвящена исследованию антипересечений электронно-ядерных подуровней (расталкивания уровней энергии в районе их случайного вырождения) в кристаллах $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ и $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$. Интерес к антипересечениям и связанным с ними проблемам обусловлен изучением молекулярных магнитов, демонстрирующих квантовое туннелирование между спиновыми состояниями. **Впервые** прямым методом измерены величины энергетических щелей в области антипересечений электронно-ядерных подуровней основного дублета, установлены механизмы их образования: сверхтонкое взаимодействие и случайные деформации кристаллического поля.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Оценивая диссертационную работу Шакурова Г.С. в целом, следует заключить, что она формирует научное направление, решающее проблему изучения энергетического спектра основного состояния и локальной структуры парамагнитных дефектов с большими расщеплениями в нулевом магнитном поле, включая некрамерсовы ионы и кристаллы с ванфлековским парамагнетизмом.

Следует отметить, что диссертационная работа отличается хорошим языком с небольшим количеством орфографических ошибок.

Достоверность результатов и обоснованность выводов, сформулированных в диссертации, обеспечиваются высоким качеством исследуемых кристаллов, тщательным анализом экспериментальных погрешностей, подтверждением результатов другими методами, использованием физически обоснованных моделей и применением современных методов анализа.

При чтении диссертационной работы возникли следующие вопросы, замечания и пожелания:

1. В подписях к рисункам 2.6 и 2.7 (стр. 42) диссертации сообщается, что на них приведены результаты, полученные на кристаллах $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$, тогда как в тексте (стр. 40) утверждается, что это переходы типа синглет-дублет неидентифицированных некрамерсовых ионов. Позже предполагается, что указанные спектры обусловлены ионами Fe^{2+} , ответственными за отсутствие ИК-люминесценции Cr^{2+} .
2. Часть фразы на стр. 43 (предпоследний абзац) «угловая зависимость имеет низкополевую «крайность» в ориентации $\mathbf{V}\parallel\mathbf{c}$ » была бы понятней в редакции «угловая зависимость положения сигнала имеет минимум в ориентации $\mathbf{V}\parallel\mathbf{c}$ ».
3. Утверждение «Семейство расчетных угловых зависимостей для этой области представлено на рис. 2.8. Как видно из рисунка около 84 ГГц угловая зависимость нетипична для тетрагонального центра», находящееся на стр. 43 (предпоследний абзац), на наш взгляд противоречит рис. 2.8, где именно на частоте 84 ГГц наблюдается зависимость с периодом близким к 90° , что характерно для тетрагонального центра.
4. Малоинформативные рис. 2.17, 2.39, 3.6, 3.7, 4.2 с видом тривиальных ЭПР спектров и рис. 2.1, 2.9 с ненаглядным изображением структур не стоило приводить в диссертации.
5. Чьи результаты сплошными кривыми приведены на рис. 3.11 - 3.12?
6. Как в диссертации, так и в реферате имеются странные предложения, например: «Для двухуровневой системы с одноосным магнитным моментом (только $g_z \neq 0$)» (стр. 18 реферата) или «Таким образом, каждая линия сверхтонкой структуры представляла собой сумму двух линий и ионы Tb^{3+} расположены симметрично по отношению к кристаллографическим плоскостям \mathbf{bc} и \mathbf{ab} » (стр. 108) и еще «образец в форме призмы, основание которой было ромбом. Тетрагональная ось кристалла проходила через большую диагональ ромба» (стр. 36).

Сделанные замечания не снижают **научной и практической ценности, а также обоснованности** содержания диссертации, которая является логически законченным исследованием, выполненным на высоком научном уровне.

Результаты диссертации достаточно полно опубликованы в рецензируемых российских и зарубежных изданиях, удовлетворяющих требованиям пп. 11-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а также апробированы на многих международных и российских научных конференциях.

Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации и с достаточной полнотой их отражает.

В целом обсуждаемая диссертация является оригинальным и завершенным исследованием, успешно решающим проблему определения структуры некрамерсовых парамагнитных центров и удовлетворяющим требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к докторским диссертациям, а его автор, Шакуров Г.С., несомненно, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 - физика магнитных явлений.

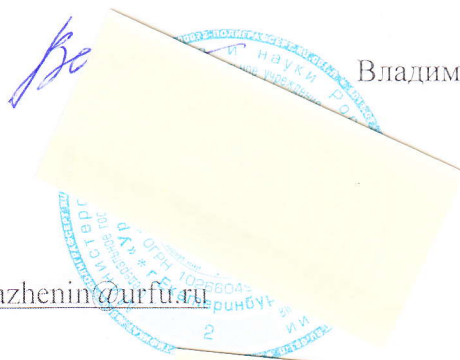
Зав. лабораторией магнитного резонанса
отдела оптоэлектроники и полупроводниковой
техники НИИ физики и прикладной математики
Института естественных наук Уральского
федерального университета,
доктор физ.-мат. наук

22 октября 2015 г.

620000 Екатеринбург, пр. Ленина, 51,
УрФУ, ИЕН, НИИ ФПМ.
Тел. (343)261-61-53

Vladimir.Vazhenin@urfu.ru

Важенин
Владимир Александрович



Под
Зав
С

ДОУ