

Официальный оппонент  
доктор физико-математических наук  
Власенко Леонид Сергеевич,  
главный научный сотрудник  
лаборатории Оптики полупроводников  
отделения Физики твердого тела  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки «Физико-  
технический институт им. А. Ф. Иоффе  
Российской академии наук»  
адрес: 194021, Санкт-Петербург,  
ул. Политехническая, д. 26.  
E-mail: Leovlas@solid.ioffe.ru

Ученому секретарю  
диссертационного совета Д 002.191.01  
при Федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки  
«Казанский физико-технический  
институт им. Е. К. Завойского КазНЦ  
РАН»  
по адресу: 420029, г. Казань, ул.  
Сибирский тракт, д.10.7

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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

Научная информация о микроструктуре различных примесных центров и точечных структурных дефектов в твердых телах, во многом определяет свойства и практические применения таких материалов. Диэлектрические и полупроводниковые кристаллы, активированные парамагнитными ионами и приборы, созданные на их основе, широко используются в различных областях физики, техники и промышленности. В качестве лишь некоторых примеров можно привести применение таких кристаллов для лазеров, оптоэлектроники, квантовых парамагнитных усилителей, поляризованных мишеней для ядерной физики и развивающегося в настоящее время нового направления спинтроники.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), которой посвящена диссертационная работа Шакурова Г. С. является фактически единственным физическим методом исследования, позволяющим установить электронную структуру примесных атомов, их положение в решетке, взаимодействие с кристаллическим полем, а также с внешним электромагнитным излучением. Во многом достижения ЭПР спектроскопии обусловлены разработкой современных промышленных спектрометров, работающих на одной фиксированной частоте, как правило, на частотах 9 ГГц, 30 ГГц, 90 ГГц и 260 ГГц. Это не всегда позволяет наблюдать все магнитно-резонансные переходы исследуемых

парамагнитных центров и с достоверностью установить их электронную структуру и параметры взаимодействия с кристаллическим полем. Часто, новая информация об исследуемых центрах может быть получена при исследовании спектров ЭПР на нескольких различных частотах, что требует проведения исследований на разных спектрометрах. Стремление увеличить рабочую частоту спектрометров связано с тем, что с повышением частоты увеличивается их чувствительность и разрешающая способность.

Вместе с тем, увеличение рабочей частоты ЭПР спектрометров позволяет расширить класс исследуемых объектов, в частности кристаллов, активированных парамагнитными ионами с большими расщеплениями электронных уровней в нулевом магнитном поле, определение величины которых ранее не было доступно традиционными методами ЭПР спектроскопии. Чрезвычайно важным и актуальным аспектом диссертационной работы Шакурова Г. С. является разработка и применение методов высокочастотной перестраиваемой ЭПР спектроскопии, вплоть до ТГц, для исследования таких кристаллов, активированных ионами переходных металлов и редкоземельных элементов, которые вообще не дают спектров на стандартных спектрометрах ЭПР.

Все, сказанное выше, определяет **актуальность** темы диссертации Шакурова Г. С., которая непосредственно связана с такими государственными научными программами, как, например « Актуальные проблемы физики конденсированных сред, в том числе квантовой макрофизики, мезоскопии, наноструктур, спинтроники, сверхпроводимости».

Диссертация Шакурова Г. С. состоит из Введения, пяти глав, Заключения и списка литературы. Во Введении обоснована актуальность проведенных исследований, их цель и задачи. Обосновывается также их практическая и научная значимость, достоверность научных результатов и формулируются основные результаты, выносимые на защиту.

В первой главе приводится описание высокочастотного спектрометра ЭПР и детальное изложение экспериментальных методов модернизации спектрометра, разработанных автором и позволившим существенно расширить частотный диапазон спектрометра от 65-535 ГГц до 37-850 ГГц и применить оптическое возбуждение исследуемых кристаллов. Также, проведена разработка программного обеспечения управления спектрометром и регистрации спектров ЭПР. Работоспособность созданной экспериментальной установки продемонстрирована на ряде объектов путем сравнения полученных спектров с известными ранее.

В последующих четырех главах приведены результаты систематических исследований на созданном высокочастотном ЭПР спектрометре различных кристаллов, использующихся в физике и технике и в которых ранее магнитно-резонансные переходы не наблюдались из-за большого расщепления уровней в нулевом магнитном поле, превосходящем квант высокочастотного поля обычных спектрометров ЭПР. В каждой главе обосновывается выбор объектов исследований, их практическое применение, современное состояние исследований и не решенные до настоящего времени вопросы, относящиеся к структуре активных центров в таких кристаллах. К особенностям исследований, изложенных в диссертации Шакурова Г. С., следует отнести изучение экспериментальных частотно-полевых зависимостей магнитно резонансных переходов, что невозможно сделать на

стандартных спектрометрах ЭПР. Приведено теоретическое описание экспериментальных спектров и их угловых зависимостей на основе теории кристаллического поля, что позволило определить ранее неизвестные для исследованных парамагнитных центров параметры кристаллического поля.

Во второй главе изложены результаты исследований кристаллов с примесью ионов переходных металлов, где впервые были обнаружены спектры ЭПР и получена фундаментальная научная информация о свойствах ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в важных для оптоэлектроники и лазерной техники кристаллах тиогаллата кадмия ( $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ ), тиогаллата серебра ( $\text{AgGaS}_2$ ), селеногаллата серебра ( $\text{AgGaSe}_2$ ) и селенида цинка ( $\text{ZnSe}$ ). Так, была установлена симметрия и параметры этих ионов, а также, положение их в решетке. С практической точки зрения следует отметить достаточно обоснованную причину отсутствия люминесценции ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в ближнем ИК диапазоне в кристалле тиогаллата кадмия, связанную с наличием неконтролируемой примеси, также обнаруженной в кристалле. Исследования ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в кристаллах флюорита кальция и кадмия ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$ ) позволили устранить ошибки и исправить параметры спин-гамильтониана, используя методы прямого измерения величин расщеплений в нулевом поле, развитые в диссертации. Кроме ионов  $\text{Cr}^{2+}$  были детально исследованы спектры ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  в литиево-скандиевом германате ( $\text{LiScGeO}_4$ ).

Особенно следует отметить проведенные в этой главе исследования ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в кристаллах форстерита ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), как синтетических, так и природных. Поскольку этот минерал широко распространен в природе, и даже встречается в кометах и астероидах, то результаты этих исследований могут представлять определенный интерес для геологии и астрофизики.

В третьей главе приведены результаты исследований редкоземельных ионов  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  в ряде практически важных кристаллов. Убедительно продемонстрированы возможности высокочастотной ЭПР спектроскопии для исследования таких парамагнитных центров, включая исследования сверхтонкой структуры спектров, обусловленной наличием ядерных магнитных моментов. Кроме новых спектров ЭПР и новых данных о свойствах изученных редкоземельных ионов, полученных с помощью дополнительных экспериментов по оптической ИК спектроскопии, следует отметить обнаружение парных центров  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{CsCdBr}_3$  и определение константы обменного взаимодействия.

При увеличении содержания примесей редкоземельных элементов возможно образование их кластеров, изучению которых во флюоритах посвящена четвертая глава.

В пятой главе приведены результаты исследований спектров ЭПР в областях антипересечения электронно-ядерных подуровней, что оказалось возможным только при использовании метода высокочастотной ЭПР спектроскопии. Наличие случайных деформаций понижает симметрию на примесном центре и приводит к «расталкиванию» магнитных подуровней, приводящим к изменениям в спектрах ЭПР, что и было показано в этой главе. Это позволило обнаружить и измерить энергетические щели, вызванные случайными деформациями.

В Заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы.

**Новизна и достоверность** полученных результатов не вызывает сомнений. В диссертационной работе проведена модернизация высокочастотного спектрометра ЭПР, позволившая существенно расширить диапазон частот и, по существу, разработана новая методика исследований ЭПР нового класса парамагнитных центров, спектры ЭПР которых было невозможно наблюдать ранее.

Впервые 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.

**Достоверность** подтверждается детальным анализом полученных экспериментальных результатов, их воспроизводимостью, совпадением с теоретическими расчетами, согласием новых данных с теми, которые ранее были косвенно оценены в других исследованиях.

**Научная и практическая ценность** полученных в диссертационной работе результатов заключается в новой научной информации о многих парамагнитных центрах в различных практически используемых кристаллах, которая, несомненно, будет использована в различных физических исследованиях, а также при разработке материалов и приборов квантовой оптики, спинтроники, магнетизма. Результаты диссертационной работы, относящиеся к разработанным методам перестраиваемой высокочастотной ЭПР-спектроскопии, могут быть рекомендованы для использования в институтах и лабораториях, занимающихся разработкой спектрометров ЭПР, в частности, в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе РАН.

В целом, диссертация Шакурова Г. С. представляет собой законченное фундаментальное исследование нового класса парамагнитных центров в кристаллах, выполненное на высоком научном уровне.

По диссертации можно сделать следующие замечания:

1. На некоторых рисунках, не указаны единицы по осям (Рис.1.8, 2.37, 5.1), а также приведены только экспериментальные точки (Рис. 2.18, 2.39, 3.26, 3.29), которые, для восприятия, желательно было бы соединить линиями.
2. Для единиц магнитного поля автор использует Т и кГс, но желательно использовать одну систему единиц.
3. В Главе 1 на блок схеме высокочастотного ЭПР спектрометра указаны два скрещенных поляризатора. Из текста не ясно, как осуществлялась поляризация микроволнового излучения на образце, и не изменялось ли направление поляризации при прохождении квазиоптической системы.
4. Не понятно, с чем связана низкая точность измерения частоты (0.5 ГГц).

5. Для ряда исследованных кристаллов, где обнаружены новые парамагнитные центры и определены параметры кристаллического поля, было бы желательно кроме частотно-полевых зависимостей показать схему энергетических уровней и возможные ЭПР переходы, как, например, это показано на Рис. 2.34, 3.25, 3.41.

Отмеченные замечания не затрагивают основных выводов и защищаемых положений и не снижают научной значимости результатов и высокой положительной оценки диссертации.

**Научные положения и выводы достаточно полно обоснованы.**

Результаты диссертационной работы Шакурова Г. С. опубликованы в 16 статьях в рецензируемых отечественных и зарубежных научных журналах, в статье в книге, в 5 трудах и 29 тезисах конференций.

Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации.

На основании вышеизложенного можно заключить, что в диссертационной работе Шакурова Г. С. создано новое направление радиоспектроскопии «Высокочастотная перестраиваемая спектроскопия электронного парамагнитного резонанса» и решена фундаментальная научная проблема исследований целого класса парамагнитных центров в кристаллах, недоступных при использовании традиционной ЭПР методики.

Диссертация и полученные в ней фундаментальные научные результаты соответствуют требованиям ВАК и п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор, Шакуров Гильман Султанович, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений.

21.10.2015 г.

Главный научный сотрудник  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
«Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук»  
доктор физико-математических наук

 (Власенко Л. С.)

Подпись Власенко Л.С. удостоверяю  
Ученый секретарь  
ФГБУН «Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук»

 (Шергин, А. П.)