

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук Асатряна Гайка Рафаеловича
на тему: «Электронно парамагнитная резонансная спектроскопия кристаллов,
перспективных для квантовой электроники»
по специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния»

Диссертационная работа посвящена экспериментальному изучению методом ЭПР систем, представляющих собой кристаллы, применяемые или рассматриваемые как перспективные для целей квантовой электроники, с включенными в их структуру активными примесными центрами. Метод ЭПР является наиболее информативным в отношении ближайшего окружения парамагнитного центра – его структуры и динамики. Легко встраиваемый в кристаллическую решётку матрицы примесный центр выступает как чувствительный зонд для оценки состояния матрицы. Также метод ЭПР позволяет описать состояние и динамику активного примесного центра, внедряемого в кристалл с целью получения рабочей среды для лазера, сцинтиллятора, люминофоров. Следует сказать, что без тщательного контроля на микроуровне свойств получаемых активных сред невозможно последовательное проектирование характеристик на макроуровне приборов квантовой электроники, так как поисковая работа будет, в этом случае, проводиться во многом наугад. В свою очередь квантовая электроника как область физики и техники является наиболее динамично развивающейся и востребованной. Таким образом, избранная тема диссертационной работы является, несомненно, *актуальной*.

Материал диссертации четко структурирован и представлен в виде введения, шести глав, заключения и списка использованной литературы. Во введении показана актуальность работы, сформулированы её цели и конкретные задачи, которые требуется решить для их достижения, аргументирован выбор объектов исследования. Также обоснованы научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов и степень их достоверности. Перечислены положения, выносимые на защиту, разъясняется личный вклад автора. Каждая глава начинается с введения, представляющего собой достаточно подробное описание того места, которое занимает в науке и технике исследуемая в данной главе система. Завершают главы разделы «Выводы», в которых перечисляются результаты экспериментов и их анализа, предполагаются возможные направления дальнейших исследований. Первая глава посвящена спектроскопии

ЭПР примесных парамагнитных центров преимущественно в иттрий-алюминиевых, $Y_3Al_5O_{12}$, гранатах. В одном из разделов описываются эксперименты с лютеций-алюминиевым, $Lu_3Al_5O_{12}$, гранатом. В качестве примесных парамагнитных центров выбраны катионы переходных элементов молибдена, железа и ванадия, а также редкоземельных атомов – эрбия, диспрозия, гольмия, европия, тербия. Выбор молибдена обоснован тем, что он составляет неконтролируемую примесь, влияющую на структуры кристалла при его выращивании в молибденовом контейнере. В свою очередь редкоземельные элементы являются необходимыми примесями для создания активных сред. Примесные ионы железа и ванадия являются удобными модельными центрами для отработки методов ЭПР в исследовании физики парамагнитных зондов в соответствующих кристаллах. В результате исследования определены уровни, между которыми наблюдаются резонансные переходы, измерены магнитные параметры, включая компоненты g - и A -тензоров, энергетические интервалы между основным и возбуждённым состояниями примесных центров, идентифицированы места их захвата и симметрия кристаллического окружения. Использовались широкополосный высокочастотный (до 850 ГГц) ЭПР-спектрометр и спектроскопия в X -диапазоне. Диапазон рабочих температур: от 3,7 К до комнатных. Проведено сравнение измеренных и теоретических частотно-полевых и угловых зависимостей резонансных переходов. В ряде случаев обнаружены новые не наблюдавшиеся ранее парамагнитные центры. Например, для эрбия в кристаллах иттрий-алюминиевого и смешанного (с лютецием) гранатов, для европия в иттрий-алюминиевом гранате. Во второй главе описаны эксперименты с ионами переходных и редкоземельных элементов в кристаллах ортоалюмината иттрия $YAlO_3$. Отмечена особенность этих систем, заключающаяся в возможности активации $YAlO_3$ отмеченными ионами в больших концентрациях. Определены магнитные параметры, включая расщепление в нулевом поле, этих центров, ряд из которых наблюдались впервые. Это относится к ионам эрбия, неодима, церия, тулия и тербия. Установлены места локализации примесных центров. Третья глава посвящена изучению активированных примесными ионами неупорядоченных систем на основе гранатов и ортоалюмината иттрия. Кристаллы были активированы ионами Mo^{3+} , Er^{3+} и Ce^{3+} . Отмечается повышенный интерес к неупорядоченным системам в связи с усилиями по повышению эффективности генерации лазерного излучения. Исследованы смешанные иттрий-лютеций-алюминиевые и иттрий-скандий-алюминиевые гранаты, а также смешанные иттрий-лютециевые ортоалюминаты. Дополнительная сложность ЭПР-исследований этих систем связана с тем, что во многих случаях линии оказываются очень широкими – на два порядка шире, чем в чистых кристаллах. Тем не менее, в работе

удалось доказать, что в смешанных кристаллах наблюдается целый ряд новых центров парамагнитных примесей, не образующихся в чистых кристаллах. Это касается ионов Mo^{3+} в иттрий-лутеций-алюминиевых и иттрий-скандий-алюминиевых гранатах, ионов Er^{3+} в иттрий-лутеций-алюминиевых гранатах и ионов Ce^{5+} в иттрий-лутециевых ортоалюминатах. В четвёртой главе описано ЭПР-исследование кристаллов вольфрамата свинца, PbWO_4 . Допированный трёхвалентными ионами вольфрамат свинца является хорошим сцинтиляционным веществом для быстродействующих счётчиков. В настоящей работе в качестве примесных изучались ионы ниодима, церия, марганца и виемута. При этом, спектры ЭПР ионов Nd^{3+} и Ce^{3+} наблюдались в номинально чистых кристаллах PbWO_4 . Первый из этих ионов идентифицирован по его сверхтонкой структуре, а второй, напротив, по отсутствию СТС, измеренному времени спин-решёточной релаксации, характерному ионов редкоземельных элементов в PbWO_4 , а также близости измеренных значений g -тензора к известным из литературы величинам для Ce^{3+} в близких по характеристикам кристаллах PbMoO_4 , SrWO_4 и CaWO_4 . Показано, что примесный марганец локализуется в вольфрамате свинца в двух зарядовых состояниях: Mn^{3+} и Mn^{4+} , замещая в первом случае ионы Pb^{2+} , а во втором случае – ионы Pb^{2+} или W^{6+} с различной в этих вариантах зарядовой компенсацией. Ионы V^{2+} были обнаружены после ультрафиолетового облучения образца PbWO_4 , легированного виемutom, и идентифицированы по измеренным магнитным параметрам. Пятая глава посвящена исследованию «антисайт» дефектов в иттрий-алюминиевых гранатах. Это исследование является характерным примером использования примесных парамагнитных центров в качестве зондов состояния матрицы. При замещении ионов алюминия ионами иттрия и наоборот в структуре граната возникают напряжения, приводящие к искажениям кристаллической решётки, что сказывается на спектрах ЭПР примесных парамагнитных центров. В качестве таких зондов использовались ионы церия и тербия. Очевидно, что спектры зондов, связанные с «антисайт» дефектами, должны быть слабыми по интенсивности по сравнению с линиями основных центров в неискажённой решётке. Подобные спектры были обнаружены и исследованы для обоих элементов – церия и тербия. В результате предложена модель ближайшего окружения матрицы в случае наличия «антисайт» дефекта. Глава шестая представляет собой ещё один пример применения парамагнитного зонда для исследования структуры вещества – рабочего тела лазера. В качестве матрицы выбран ферроэластик (сегнетоэластик) $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$, а зондом на этот раз выступал молекулярный примесный ион MnO_4^{2-} . Следует отметить, что в настоящей работе эта система была впервые исследована методами ЭПР и оптической спектроскопии. Анализ полученных результатов позволил предложить модель

структурного локального перехода при изменении температуры образца, в результате которого ближайшее окружение парамагнитного зонда меняется от описания многоямным потенциалом к одноямному потенциалу с понижением температуры. Изучение микроволнового насыщения спектров ЭПР привело к выводу о том, что наблюдаются два типа центров MnO_4^{2-} .

Все, перечисленные по пунктам выводы и защищаемые положения полностью обоснованы в диссертации. *Достоверность и надёжность* полученных результатов обеспечивается квалифицированным применением численных методов, детальным сравнением этих результатов с экспериментальными и теоретическими данными, известными из литературы, и не вызывает сомнений. Завершает изложение диссертационной работы список литературы из 227 наименований.

Новизна работы заключается в обнаружении и описании целого ряда новых парамагнитных центров, новых эффектов, таких как, например, локальный структурный переход в сегнетоэластике $K_2Na(CrO_4)_2$, в предложении новых моделей структуры матричного окружения парамагнитного зонда и его динамики для исследованных кристаллов. *Практическая значимость* работы очевидна и обсуждена как в настоящем отзыве, так и показана на многих примерах в самой работе.

Автореферат адекватно и полно отражает содержание диссертации. Результаты работы опубликованы в российских и международных рецензируемых журналах и представлены на российских и международных научных конференциях.

Перечисленные ниже *замечания касаются в большей степени формы подачи материала и выявленных опечаток*. Представленная работа является не только большим по объёму, но и многосторонним, тщательно выполненным, актуальным исследованием. В этом случае у читателя всегда возникает интерес и вопросы, связанные с более полным пониманием и возможным дальнейшим развитием этого исследования на основе полученных результатов.

1. В разделе 1.3 при описании результатов, полученных для иона Mo^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате очень полезной была бы схема энергетических уровней иона в магнитном поле. Некоторую информацию можно получить из рисунка 1.2, но на нем нет обозначения соответствующих переходов.

Также в помощь читателю были бы спектры ЭПР на высоких частотах и краткое описание определения положения линий, что при больших ширинах (300 мТл) и малых сдвигах (единицы мТл) этих положений представляет нетривиальную задачу.

В этом же разделе не достаточно информации по рисунку 1.6. Есть предположение, что имеет место опечатка и подпись не во всём соответствует этому

рисунку, поскольку, в противоположность подписи под рисунком, отсутствуют линии, связанные с расчетом и точки, соответствующие эксперименту. Сам же рисунок представляет спектры ЭПР как раз на высоких частотах, что подтверждается ссылкой на рисунок в тексте. В то же время, ширины линий на рисунке на порядки меньше упомянутых в тексте ширины в 300 мТл. Вероятно, информация о 300 мТл является опечаткой. На том же рисунке 1.6 не расшифрованы обозначения спектров, записанные, как «1», «2», «3».

В тексте этого же раздела одно из направлений вектора магнитной индукции B , описывается, как перпендикулярное c . Вероятно, c это ось симметрии аксиально симметричного g -тензора иона. Однако, соответствующую расшифровку в тексте найти не удаётся.

2. Один из весьма интересных результатов касается ионов эрбия, Er^{3+} , в иттрий-алюминиевом гранате, описанных в разделе 1.4.2. Автором убедительно доказано, что в спектрах ЭПР наблюдаются ионы не только в основном состоянии, но и в одном из возбужденных состояний, соответствующих штарковскому расщеплению уровней. При этом на основании температурной зависимости ширины линий сделан вывод о том, что возбуждённому состоянию соответствует время спин-решёточной релаксации большее, чем основному состоянию. Если учесть, что ограничение времени жизни частицы в определённом состоянии является одним из механизмов уширения линий, то может ли это обстоятельство внести вклад в интерпретацию соотношения продольных времён релаксации рассматриваемых центров?

3. На странице 22 диссертации при рассмотрении кристаллической структуры иттрий-алюминиевого граната упоминается о шести неэквивалентных додекаэдрических положениях ионов иттрия. Примесные ионы, как следует из работы, занимают положения замещения ионов иттрия. Однако в ряде случаев, например, для примесного эрбия, спектр ЭПР может быть описан, как соответствующий единственному месту захвата. Означает ли это ситуацию, близкую к магнитной эквивалентности всех шести положений для ряда примесей, или малую интенсивность сигнала, соответствующего большинству из этих положений? В разделе 1.6.2 указано, что ионы гольмия в иттрий-алюминиевом гранате образуют шесть магнитно-неэквивалентных центров, а ионы V^{2+} в этом же гранате, замещающие ионы алюминия, дают четыре магнитно-неэквивалентных центра, раздел 1.10.2. Отражается ли магнитная неэквивалентность в значениях измеряемых магнитных параметров? Вопрос связан с тем, что эти значения приводятся в виде, описывающем один центр. Вместе с тем, в ряде случаев, например, в разделе 2.2,

Например, на рис. 3.18 представлена высокопольная линия понов эрбия в возбуждённом состоянии в смешанном иттрий-лютециевом гранате. На первый взгляд она выглядит, как суперпозиция двух линий – узкой и широкой, а не как суперпозиция линий трёх возбуждённых центров, как установлено в разделе 3.3.1. В качестве примера предлагаемого наглядного сравнения эксперимента и моделирования можно привести спектры на рис. 4.6, 4.11 - 4.13 главы 4, посвящённой ЭПР примесных центров в монокристаллах вольфрамата свинца. Что касается конкретно раздела 3.3, посвящённого термически возбуждённым состояниям ионов Er^{3+} в YLuAG , то интересны были бы температурные зависимости формы наблюдаемых спектров, или отношения интенсивностей соответствующих состояний по примеру раздела 1.4.3.

10. В разделе 6.3.5 показано, что примесные молекулярные ионы MnO_4^{2-} в ферроэластике $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$ дают три типа парамагнитных центров, два из которых **A** и **B** имеют, как отмечено в работе, сходную природу, что выражается в близости скоростей спин-спиновой и спин-решёточной релаксаций и, следовательно, сходное поведение в отношении СВЧ-насыщения. Центры другой природы, **C**, насыщаются быстрее, т. е. при заметно меньших уровнях СВЧ-мощности. Рис. 6.12, представляющий кривые насыщения при 4.5 К подтверждает отмеченное различие. Однако кривые насыщения для 8 К на рис. 6.13 объединяют центры **B** и **C**, как насыщающиеся быстрее, в противоположность центру типа **A**.

11. На рис. 6.6 представлены сверхтонкие линии спектра ЭПР молекулярного иона MnO_4^{2-} в ферроэластике $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$ при двух различных температурах – 4 К и 3.7 К. Изменение амплитуд и ширины линий, а также расстояния между соседями и расщепление некоторых из них при перемещении по магнитному полю вдоль спектра в зависимости от температуры получило детальное объяснение в работе. Вместе с тем, обращает на себя внимание форма отдельных сверхтонких линий и её изменение при изменении температуры, которое (изменение) является к тому же разным для разных сверхтонких компонент. Имеется ввиду характер изменения линий на крыльях. По-видимому, эффект является более тонким, чем рассмотренные в работе. Однако, были бы очень интересны пусть отчасти и спекулятивные рассуждения о возможных причинах такого поведения формы линий.

Указанные замечания ни в коей мере не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает всем требованиям, установленным к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния».

посвященном кристаллической структуре ортоалюмината иттрия, ситуация со спектрами, принадлежащими магнитно-неэквивалентным центрам описана достаточно подробно.

4. Интересен спектр ионов диспрозия в кристалле иттрий-алюминиевого граната, представленный нижней кривой на рис. 1.19, раздел 1.5.1. В отличие от других экспериментальных спектров, здесь мы видим резонансы, соответствующие главным значениям g_x, g_y и, по-видимому, g_z g -тензора. Такая ситуация характерна для поликристалла, как и отклонение формы линий от «правильной» формы для первой производной линии поглощения. В связи с необычностью представленного результата, было бы полезно краткое пояснение к спектру.

5. К опечаткам можно отнести рис. 1.23, раздел 1.7. В противоречие к подписи под рисунком на нём отсутствует расчётная кривая частотно-полевого зависимости спектра ЭПР иона Fe^{2+} в кристалле YAG.

6. В работе часто используется анализ экспериментальных результатов с использованием спин-гамильтониана, записанного для эффективного спина $S = 1/2$. Далее значения, например, g -фактора пересчитываются для действительного спинового состояния. В качестве одной из ссылок можно указать, стр. 54 раздела 1.7. В помощь читателю было бы короткое описание необходимости или удобства применяемой методики.

7. На рис. 1.32, раздел 1.10.3, на котором представлены наблюдаемые переходы не хватает, очевидно, обозначений уровней энергии для соответствующих кривых. То же относится и к рис. 2.16, раздел 2.5. В целом, представляется, что в работе не достаточно подробностей в подписи под рисунками и в описании в тексте.

8. В главе 3, посвящённой неупорядоченным системам на основе гранатов, спектры ЭПР парамагнитных центров характеризуются очень большими ширинами линий, что затрудняет их анализ и определение параметров. Сравнение, однако, показывает, что при ширине линий ионов тербия в лютеций-алюминиевом гранате, соответствующих низкосимметричному центру, рис. 1.39, раздел 1.11.2, в несколько миллитесла, g -фактор определён с точностью до сотых, таблица 1.1, что ничуть не точнее данных по g -фактору для ионов молибдена в иттрий-скандий-алюминиевых гранатах, рис. 3.13, раздел 3.2.3, ширина линий которых на два порядка больше - около 150 миллитесла. В связи с этим возникает вопрос о факторах, которые в основном ограничивают точность определения компонент g -тензора.

9. В целом по работе результаты анализа спектров были бы более наглядны в том случае, если бы приводились моделированные спектры для сравнения с экспериментальными в дополнение к расчётным положениям резонансных линий.

Таким образом, соискатель Асатрян Гайк Рафаелович заслуживает приеуждения
ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 –
«физика конденсированного состояния».

Официальный оппонент:
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник лаборатории Атомной радиоспектроскопии
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-
технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН»

Дмитриев Юрий Анатольевич

Дмитриев

17 июня 2023 г.

Контактные данные:

тел.: 7(812)2927315, e-mail: dmitriev.yures@mail.ioffe.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защита диссертация:

01.04.04 – физическая электроника

Адрес места работы:

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

ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН

Тел.: 7(812)2972245; e-mail: post@mail.ioffe.ru

Подпись Дмитриева Ю. А. удостоверяю

и. о. Ученого секретаря

ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН

кандидат физ.-мат. наук



А. Ю. Азбель
20.06.2023

А. Ю. Азбель