

## Протокол № 7

заседания диссертационного совета Д 002.191.01

от 20.11.2015

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 21 человек. Присутствовали на заседании 16 человек.

**Председатель:** доктор физ.-мат.наук Салихов Кев Минуллинович

**Ученый секретарь:** кандидат физ.-мат.наук Хайбуллин Рустам Ильдусович

**Присутствовали:** доктор физ.-мат.наук Бухараев Анастас Ахметович, доктор физ.-мат.наук Аминов Линар Кашифович, доктор физ.-мат.наук Гарифуллин Ильгиз Абдулсаматович, доктор хим.наук Зуев Юрий Федорович, доктор физ.-мат.наук Ильясов Ахат Вахитович, доктор физ.-мат.наук Моисеев Сергей Андреевич, доктор физ.-мат.наук Овчинников Игорь Васильевич, доктор физ.-мат.наук Петухов Владимир Юрьевич, доктор физ.-мат.наук Тагиров Мурат Салихович, доктор физ.-мат.наук Таланов Юрий Иванович, доктор физ.-мат.наук Тарасов Валерий Федорович, доктор физ.-мат.наук Таюрский Дмитрий Альбертович, доктор физ.-мат.наук Тейтельбаум Григорий Бенционович, доктор физ.-мат.наук Файзрахманов Ильдар Абдулкабирович.

### **Официальные оппоненты по диссертации:**

- доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Важенин Владимир Александрович, заведующий лабораторией магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»;
- доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Власенко Леонид Сергеевич, главный научный сотрудник лаборатории оптики полупроводников Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН;
- доктор физико-математических наук, профессор Анисимов Александр Васильевич, заведующий лабораторией биофизики транспортных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Казанский институт биохимии и биофизики Казанского научного центра Российской академии наук.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук, г. Москва.

**Слушали:** Защиту диссертационной работы на соискание ученой степени доктора физико-математических наук Шакурова Гильмана Султановича на тему: «Высокочастотная ЭПР-спектроскопия примесных парамагнитных ионов в диэлектрических и полупроводниковых кристаллах» по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

**Постановили:** присудить Шакурову Гильману Султановичу ученую степень доктора физико-математических наук.

Результаты голосования: «за» - 16, «против» - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель с

Салихов Кев Минуллинович

Ученый секр

Хайбуллин Рустам Ильдусович

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.191.01,**

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России

### **ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК**

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от **20 ноября 2015 г. № 7**

О присуждении **Шакурову Гильману Султановичу**, гражданину РФ, ученой степени доктора физико-математических наук.

**Диссертация** «Высокочастотная ЭПР-спектроскопия примесных парамагнитных ионов в диэлектрических и полупроводниковых кристаллах»

**по специальности** 01.04.11 – Физика магнитных явлений

**принята к защите** «15» июля 2015 г. протокол № 3 диссертационным советом Д 002.191.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, утвержденный приказом Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г., ведомственная принадлежность ФАНО России, 420029, г. Казань, Сибирский тракт 10/7.

**Соискатель Шакуров Гильман Султанович**, 1958 года рождения,

диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук «ЭПР и оптическая спектроскопия некоторых кристаллов в субмиллиметровом диапазоне волн» по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений защитил в 1995 году в диссертационном совете, созданном на базе Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской Академии наук,

**работает** старшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской Академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России.

**Диссертация выполнена** в лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков Федерального государственного бюджетного учреждения науки Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской Академии наук, ведомственная принадлежность ФАНО России.

**Официальные оппоненты:**

1. **Важенин Владимир Александрович**, доктор физико-математических наук, старший

научный сотрудник по специальности, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», лаборатория магнитного резонанса отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики, заведующий лабораторией (г. Екатеринбург).

**2. Власенко Леонид Сергеевич**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник по специальности, ФГБУН ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, лаборатория оптики полупроводников, главный научный сотрудник (г. Санкт-Петербург).

**3. Анисимов Александр Васильевич**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН Казанский институт биохимии и биофизики РАН, лаборатория биофизики транспортных процессов, заведующий лабораторией.

дали *положительные отзывы* о диссертации.

**Ведущая организация:** ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН (г. Москва) в своем **положительном отзыве, подписанном Ацаркиным Вадимом Александровичем**, доктором физико-математических наук, профессором, заведующим лабораторией, **указала, что** диссертация выполнена на высоком современном научном уровне. Научная значимость диссертации состоит в решении актуальной и важной научной проблемы – получении достоверной информации об энергетической структуре, электронных состояниях, кристаллографических позициях и внутрикристаллических полях парамагнитных ионов, обладающих большими начальными расщеплениями энергетических уровней (в первую очередь – некрамеровских ионов с целочисленными значениями эффективного электронного спина). Важно, что эта задача решена для широкого класса диэлектрических и полупроводниковых материалов, имеющих большое прикладное значение в квантовой электронике и смежных областях. Работа полностью удовлетворяет требованиям к докторской диссертации, установленным действующим Положением о порядке присуждения ученых степеней.

Соискатель имеет, в целом, более чем **130** опубликованных работ, в том числе по теме диссертации **114** работ, из них в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК **32** статьи и **82** публикации в форме материалов и тезисов конференций, общим объемом 36,1 печатных листа, из них **16 статей** с доминирующим авторским вкладом.

**Наиболее значимые работы по теме диссертации:**

1. EPR spectra and crystal field of hexamer rare-earth clusters in fluorites / S.A. Kazansky, A.I.Ryskin, A.E.Nikiforov, A.Yu. Zaharov, M.Yu.Ougrumov, G.S.Shakurov // Phys. Rev. B. – 2005. –Vol. 72. – P. 014127 (11 pages).

2. Шакуров, Г.С. Высокочастотная перестраиваемая ЭПР-спектроскопия некрамерсовых ионов в кристаллах  $\text{AgGaSe}_2:\text{Cr}$ ,  $\text{AgGaS}_2:\text{Cr}$  и  $\text{CdGa}_2\text{S}_4:\text{Cr}$  / Г.С. Шакуров, А.Г. Аванесов, С.А. Аванесов // ФТТ. – 2009. – Т. 51, № 11. – С. 2160-2166.
3. Direct Measurements of Anticrossings of the Electron-Nuclear Energy Levels in  $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$  with Submillimeter EPR Spectroscopy / G.S. Shakurov, M.V. Vanyunin, B.Z. Malkin et al. // Appl. Magn. Reson. – 2005. – Vol. 28. – P. 251-265.
4. Hyperfine interaction of  $\text{Ho}^{3+}$  ions in  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ : Electron paramagnetic resonance and optical spectroscopy studies / D.S. Pytalev, E.P. Chukalina, M.N. Popova, G.S. Shakurov, B.Z. Malkin, S.L. Korableva // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86. – P. 115124 (9 pages).
5. Random strain effects in optical and EPR spectra of electron-nuclear excitations in  $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$  single crystal / G.S. Shakurov, E.P. Chukalina, M.N. Popova, B.Z. Malkin, A.M. Tkachuk // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 16. – P. 24727-24738.

**На диссертацию и автореферат поступило 13 отзывов: 3 отзыва на диссертацию от официальных оппонентов, 1 отзыв от ведущей организации и 9 отзывов на автореферат диссертации:**

- 1) от профессора кафедры компьютерной физики, ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет, д.ф.-м.н. Никифорова А.Е. (г. Екатеринбург);
- 2) от ведущего научного сотрудника Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, д.ф.-м.н. Пухова К.К. (г. Москва);
- 3) от старшего научного сотрудника Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, д.ф.-м.н., Машковцева Р.И. (г. Новосибирск);
- 4) от профессора кафедры теоретической физики Казанского федерального университета, д.ф.-м.н. Малкина Б.З. (г. Казань);
- 5) от профессора кафедры физики и информационных систем, д.ф.-м.н. В.А. Исаева и заведующего кафедрой теоретической физики и компьютерных технологий, д.ф.-м.н. Е.Н.Тумаева, ФГБОУ ВПО Кубанский государственный университет (г. Краснодар);
- 6) от главного научного сотрудника отдела спектроскопии твердого тела Института спектроскопии РАН, профессора, д.ф.-м.н. М.Н. Поповой (г. Троицк, г. Москва);
- 7) от зав. кафедрой промышленной электроники и светотехники, профессора, д.ф.-м.н. А.В. Голенищева-Кутузова и профессора той же кафедры, д.ф.-м.н. В.А. Уланова. ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет» (г. Казань);
- 8) от ведущего научного сотрудника лаборатории лазерной диагностики и технических и живых систем Института проблем точной механики и управления (ИПТМУ) РАН, д.ф.-м.н. Аветисяна Ю.А. (г. Саратов);
- 9) от заместителя директора, заведующего лабораторией магнитных явлений д.ф.-м.н. Пуртова П. А. и снс лаборатории физики и химии свободных радикалов к.ф.-м.н. Марьясова А.Г. ИХКГ СО РАН (г. Новосибирск).

Все отзывы, как на диссертацию, так и автореферат положительные и отражают актуальность, новизну и практическую значимость работы. Все авторы отзывов считают, что данная диссертационная работа выполнена по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений и соответствует требованиям ВАК и п.9 «Положения о порядке присуждения степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013, предъявляемым к докторским диссертациям.

***Критическими замечаниями в отзывах на диссертацию явились:***

*Из отзыва официального оппонента Важенина В.А.:*

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 не идентифицированных некрамеровских ионов. Позже предполагается, что указанные спектры обусловлены ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , ответственными за отсутствие ИК-люминесценции  $\text{Cr}^{2+}$ ».
2. «Часть фразы на стр. 43 (предпоследний абзац) «угловая зависимость имеет низкополевую «крайность» в ориентации  $\mathbf{V}||\mathbf{c}$ » была бы понятней в редакции «угловая зависимость положения сигнала имеет минимум в ориентации  $\mathbf{V}||\mathbf{c}$ ».

*Из отзыва официального оппонента Власенко Л.С.:*

1. «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».
2. «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.»

*Из отзыва официального оппонента Анисимова А.В.:*

1. «В работе упоминается возможность проведения в небольшом диапазоне температурных исследований, по мере выпаривания гелия и, как следствие, подъема температуры образца. Непонятно, какова точность поддержания температуры за время регистрации спектра и как температура измеряется? Поскольку система стабилизации температуры в спектрометре отсутствует, то по мере испарения гелия на образце должен иметь место температурный градиент, и почему бы не поддерживать уровень гелия автоматической подкачкой».

*Из отзыва на диссертацию ведущей организации:*

«Среди второстепенных замечаний можно отметить, что в ряде случаев имеющиеся данные не позволили провести окончательную интерпретацию, хотя это можно было

сделать с помощью дополнительных экспериментов. Так, гипотезу о двойниковании кристаллов  $KPb_2Cl_5$  с примесью тербия (гл. 3) можно было бы проверить рентгеноструктурным анализом, а предположение о неконтролируемой примеси двухвалентного железа как источника дополнительного спектра в галлатах (гл. 2) – выращиванием и исследованием кристаллов, легированных железом».

***Критическими замечаниями в отзывах на автореферат явились:***

*Из отзыва Голенщикова-Кутузова А.В. и Уланова В.А.:*

1. «На стр. 18 автор пишет, что на фиксированной частоте резонансное магнитное поле в любой плоскости вращения будет пропорционально  $1/\cos\alpha$ , однако не поясняет, что это утверждение справедливо лишь в пределах той точности, которая достигается в рассматриваемом случае».

*Из отзыва Исаева В.А. и Тумаева Е.Н.:*

1. «На стр.24 говорится о том, что при расчете спектров было учтено диполь-дипольное и обменное взаимодействие. Непонятно, как при упомянутых в автореферате малых концентрациях (0.2% и 0.5%) нужно учитывать обменное взаимодействие. Если примесные ионы распределяются в решетке случайным образом, то вероятность образования парного центра при таких малых концентрациях ничтожно, а, значит, обменным взаимодействием можно пренебречь».

**В дискуссии по диссертации** приняли участие Салихов К. М., Тарасов В.Ф., Тагиров М.С. и Ильясов А.В. Приведенные замечания не затрагивают основные выводы и положения диссертационной работы.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации** обосновывается их компетентностью и высокой квалификацией по теме диссертации.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

**разработана** новая экспериментальная методика и модернизирована установка, позволяющая прямым методом регистрировать эффекты антипересечений электронно-ядерных подуровней;

**предложена** интерпретация экспериментально наблюдаемого спектра ЭПР в редкоземельных трифторидах на основе модели квадратной антипризмы в гексамерном кластере;

**доказано**, что при активации хромом тройных полупроводниковых соединений ионы хрома образуют двухвалентные состояния;

введено понятие изотопическая структура спектров ЭПР, вызванная беспорядком в литиевой подрешетке в кристаллах  $\text{LiYF}_4:\text{Ho}$  и  $\text{LiLuF}_4:\text{Ho}$ .

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

доказана возможность применения метода высокочастотной ЭПР-спектроскопии для идентификации парамагнитных ионов, имеющих синглетные основные состояния;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс методов традиционной ЭПР спектроскопии, оптической фурье-спектроскопии высокого разрешения, рентгеноструктурного анализа;

изложены аргументы в пользу гипотезы, объясняющей отсутствие люминесценции у тройных полупроводниковых соединений в ИК диапазоне;

раскрыт механизм, приводящий к особенностям оптических спектров в кристалле  $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}$ ;

изучено влияние сверхтонкого взаимодействия и случайных деформаций на величины энергетических зазоров при антипересечении энергетических уровней;

проведена модернизация методики оценки упорядочения ионов двухвалентного железа по октаэдрическим позициям в форстерите при малой концентрации примеси.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

разработан и внедрен метод измерения энергетических зазоров между электронно-ядерными подуровнями при разных механизмах, вызывающих их антипересечение;

определены перспективы практического использования полученного метода для описания и прогнозирования процессов квантового туннелирования намагниченности в разбавленных парамагнетиках;

созданы предпосылки для оптимизации полупроводниковых и диэлектрических кристаллов, используемых в квантовой электронике и лазерной физике;

представлена методика количественной оценки случайных деформаций в кристаллах на основе анализа формы линий высокочастотных спектров ЭПР.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

для экспериментальной работы достоверность результатов определяется совпадением экспериментальных результатов с данными, полученными другими методами в различных научных группах, а также воспроизводимостью результатов эксперимента;

теория спин-гамильтониана, используемого в данной работе, хорошо согласуется с полученными экспериментальными результатами и их анализом;

**идея базируется** на обобщении большой совокупности экспериментальных данных и их анализе в рамках современных теоретических представлений о кристаллическом поле, орбитальном и спиновом магнетизме;

**использованы** данные из ранее опубликованных работ для сопоставления с полученными результатами исследования и подтверждения сделанных выводов;

**установлено**, что новые результаты, полученные в работе, не противоречат известным литературным данным по исследованию активированных полупроводниковых и диэлектрических кристаллов;

**использованы** современные методы численного анализа экспериментальных спектров полученных методами магнитного резонанса, оптической фурье-спектроскопии высокого разрешения, рентгеноструктурного анализа.

**Личный вклад соискателя состоит в следующем:**

- в модернизации высокочастотного ЭПР-спектрометра;
- в проведении всех измерений на ЭПР-спектрометре;
- в обработке, анализе и интерпретации большей части экспериментальных данных, полученных на кристаллах с примесями ионов группы железа;
- в решении важной научной проблемы ЭПР спектроскопии некрамеровских ионов в кристаллах, имеющих большое прикладное значение;
- в написании, оформлении и подготовке статей к публикации и в представлении результатов исследования на конференциях различного уровня.

На заседании 20 ноября 2015 года диссертационный совет принял решение присудить **Шакурову Гильману Султановичу** ученую степень доктора физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 16, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель

диссертационного совета

Ученый секретарь

диссертационного совета

Ихлов Кев Минуллинович

Хайбуллин Рустам Ильдусович

«23» ноября 2015 г.