

Министерство образования и науки
Донецкой Народной Республики
Государственное учреждение «Донецкий физико-технический институт
им. А.А. Галкина»

На правах рукописи

Шаповалов Владимир Антонович

**МАГНИТОРЕЗОНАНСНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ
С НЕЦЕНТРАЛЬНЫМИ ИОНАМИ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА,
ОБУСЛОВЛЕННЫЕ УПРУГИМИ ДЕФОРМАЦИЯМИ**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Донецк – 2017

Работа выполнена в Государственном учреждении «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк.

Научный
консультант:

Дьяконов Владимир Петрович
доктор физико-математических наук, профессор,
Институт Физики Польской Академии Наук,
(г. Варшава), профессор

Официальные
оппоненты:

Петраковский Герман Антонович
доктор физико-математических наук, профессор,
Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ
Красноярского научного центра Сибирского отделения
РАН (г. Красноярск), главный научный сотрудник

Шавров Владимир Григорьевич
доктор физико-математических наук, профессор,
Институт радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН (г. Москва), руководитель
лаборатории магнитных явлений в микроэлектронике

Сирюк Юлия Андреевна
доктор физико-математических наук, старший научный
сотрудник, Донецкий национальный университет
(г. Донецк),
ведущий научный сотрудник научно-исследовательской
части, отдел «Физика магнитных явлений и
высокотемпературная сверхпроводимость»

Ведущая
организация:

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Крымский федеральный университет имени
В.И. Вернадского»

Защита состоится «11» июля 2017 года в 14-00 на заседании
диссертационного совета Д 01.015.01 при Государственном учреждении
«Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина» по адресу:
Донецк-114, ул. Розы Люксембург, 72, конференц-зал. Тел. факс: 342-90-
18, e-mail: t.n.tarasenko@mail.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2017_ г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 01.015.01

_____ Тарасенко Татьяна Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований. Исследование магниторезонансных свойств соединений с нецентральными ионами группы железа при различного типа упругих деформациях является весьма актуальным. Статические и динамические упругие деформации комплексов с магнитными ионами приводят к многомнимности формы потенциала кристаллического поля, которая имеет несколько эквивалентных минимумов, разделенных потенциальными барьерами. В этом случае соединение содержит соответствующее количество магнитно-неэквивалентных положений магнитного зонда, которые проявляются в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исследования ферромагнитного резонанса (ФМР) при упругих деформациях позволяют изучать свойства и магнитострикцию магнитных пленок и их поверхностных слоев.

Степень научной проработанности темы. Диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию магниторезонансных свойств соединений, обусловленных упругими деформациями, методами электронного парамагнитного резонанса и ферромагнитного резонанса в широком диапазоне температур (4.2 – 300К).

Возможность наблюдения электронного парамагнитного резонанса впервые продемонстрировал Е. К. Завойский в 1944 году. Метод ЭПР позволяет обнаруживать локальные искажения кристаллической структуры, координацию магнитных ионов и их неэквивалентные позиции в элементарной ячейке. Известны исследования спектров ЭПР магнитно-неэквивалентных положений магнитных ионов в монокристаллах [А1-А6]. В работе [А7] показано, что магнитные свойства соединений существенно зависят от распределения ионов по кристаллографическим позициям.

Монокристаллы имеют высокую симметрию структуры, кристаллографические и магнитные оси являются общими для всего образца. Это позволяет проводить экспериментальные исследования угловых и температурных зависимостей спектров. Магнитный зонд находится в кристаллическом поле с определенным типом симметрии. При определенных условиях проявляется многомнимность потенциала кристаллического поля. Возможно четкое определение формы потенциала кристаллического поля, в том числе - многомнимности потенциала кристаллического поля. Изучению причин проявления многомнимности до сих пор не уделялось необходимого внимания.

До настоящего времени проявление эффекта многомнимного потенциала благодаря эффекту Яна–Теллера наблюдалось для иона Cu^{2+} , который в группе железа имеет максимальную спин–орбитальную связь [А1-А6]. В отличие от иона Cu^{2+} ион Fe^{3+} находится в S-состоянии, и суммарный орбитальный момент основного состояния равен нулю. Орбитально-решеточное взаимодействие для такого иона равно нулю, и эффект Яна–Теллера проявляться не может. Тем не менее, в спектрах ЭПР веществ с ионом Fe^{3+} также проявляется многомнимность потенциала кристал-

лического поля [A7-A8]. Возникающая при этом нецентральность магнитных ионов существенно изменяет свойства веществ [A7-A8].

Вещества, содержащие магнитные ионы Fe^{3+} , имеют большое практическое значение и широко применяются. Поэтому весьма актуально исследование температурной трансформации спектров ЭПР ионов Fe^{3+} .

Исследования ферромагнитного резонанса при упругих деформациях весьма актуальны для изучения свойств и магнитострикции магнитных пленок и их поверхностных слоев. Исследования ферромагнитного резонанса материалов при высоких давлениях позволили изучить свойства поверхностного слоя и определить его магнитострикцию.

Степень разработанности темы исследования. Тема диссертационной работы соответствует основным направлениям исследований, которые выполнялись в Государственном учреждении “Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина”. Основу диссертации составляют результаты, полученные при выполнении следующих госбюджетных тем: “Исследование магнитного упорядочения сверхнизкотемпературных магнитодиэлектриков” (Часть 1) 1990 г.; “Исследование магнитного упорядочения сверхнизкотемпературных магнитодиэлектриков” (Часть 2) 1992 г.; “Магнитные и сверхпроводящие свойства ВТСП – систем типа $ReBaCuO$ ”. 1993 г.; “Магнитные и магнито-резонансные явления материалов с конкурирующими взаимодействиями”. 2000 – 2003 гг.; “Спин-спиновые и электрон-фононные (и магнитоупругие) взаимодействия в металлооксидных проводниках и диэлектриках с переходными ионами”. 2003 – 2006 гг.; “Физические свойства и кооперативные явления в магнитных системах с редкоземельными ионами и конкурирующими взаимодействиями”. 2006 – 2009 гг.; “Поиск и исследование новых низкоразмерных структурированных сред с нелинейными свойствами”. 2009-2013 гг.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы являются исследования, анализ и интерпретация результатов измерений магниторезонансных свойств соединений с нецентральными ионами группы железа при различного типа упругих деформациях.

Для достижения поставленной в диссертационной работе цели необходимо было выполнить следующие экспериментальные задачи:

- вырастить в качестве модельных объектов монокристаллы с высокой симметрией структуры, в которых эффект многоминимумного потенциала кристаллического поля проявляется в результате эффекта Яна-Теллера, а также исследовать магнитные зонды, проявляющие эффект многоминимумного потенциала наиболее ярко;

- приготовить для экспериментального исследования нанокompозиты, полимерные и металлоорганические соединения с многоминимумностью потенциала кристаллического поля;

- исследовать особенности спектров ЭПР в зависимости от температуры в полимерных и металлоорганических соединениях и полимерах, допированных нанокристаллами;

- экспериментально обнаружить проявление многоминимумности потенциала кристаллического поля в соединениях с низкой симметрией структуры;
- получить экспериментальные данные о величине барьера потенциала кристаллического поля в исследованных материалах;
- разработать способы создания деформаций разного типа в магнитных плёнках;
- изучить влияние деформационных эффектов на поверхностную и однородную моды спин-волнового резонанса (СВР) в плёнках манганитов;
- оптимизировать метод ЭПР для определения степени ориентации нанокристаллов в полимерах.

Объектом исследований диссертационной работы являются координационные соединения, находящиеся под воздействием упругой деформации различной природы, с ионами группы железа.

Предмет исследования – особенности трансформации магниторезонансных свойств координационных соединений с разной симметрией структуры с нецентральными ионами группы железа при изменении температуры и упругой деформации различной природы. Эти особенности изучались в полимерных и металлоорганических структурах и нанокompозитах с *многоминимумным потенциалом*:

- полиортометоксианилин с магнитными зондами железа [1, 2];
- монокристаллы литий-галлиевой и цинк-алюминиевой шпинелей [3-8];
- композиты сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нанокристаллами каолинита и монтмориллонита [9-11];
- полианилин, допированный $K_3Fe(CN)_6$ [12-14];
- поли-пара-фенилен, допированный хлоридом железа [15];
- натриевая соль $Na[FeO_6(C_{10}H_8N)_3]$ [16-18];
- а также монокристаллы селенитов [19].

Были изучены магнитооптические и магниторезонансные свойства и магнитострикция в феррит-гранатовых и манганитовых пленках при упругих деформациях [20-37].

Методы исследования. Для выполнения поставленных задач были проведены экспериментальные исследования спектров электронного парамагнитного (ЭПР), ферромагнитного (ФМР) и спин-волнового (СВР) резонансов на радиоспектрометре 3-сантиметрового диапазона в интервале температур 4,2 – 300 К.

При анализе экспериментальных данных был использован микроскопический подход, применяемый в теории кристаллического поля, который позволил объяснить особенности резонансных спектров в соединениях с различной симметрией структуры и с многоминимумностью потенциала кристаллического поля, вызванной упругими деформациями.

Экспериментальное исследование магнитных свойств и магнитострикции феррит-гранатовых пленок было проведено методами ферромагнитного (ФМР) и спин-волнового (СВР) резонансов, низкочастотной вос-

приимчивости и магнитооптическим методом. При анализе экспериментальных данных был использован феноменологический подход, позволивший определить особенности существования доменных структур и рассчитать константы магнитострикции.

Научная новизна полученных результатов. Большинство результатов, полученных в диссертационной работе, являются оригинальными и новыми. Основные из них перечислены ниже:

1. Установлено, что индикатором существования многоминимумности потенциала кристаллического поля в соединениях с различной симметрией структуры является наличие высокотемпературного спектра ЭПР магнитного центра.

2. На примере иона Fe^{3+} , допированного в монокристалле $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, показано, что в случае кубической симметрии кристаллического поля многоминимумность потенциала кристаллического поля отсутствует. А в случае ян-теллеровского центра с ионом Bi^{3+} в этом же монокристалле многоминимумность проявляется. Это происходит в результате понижения локальной симметрии кристаллического поля.

3. Впервые обнаружено, что в металлоорганических и полимерных комплексах, а также в нанокompозитах, магнитные центры иона Fe^{3+} проявляют свойства, характерные для центров, имеющих многоминимумный потенциал кристаллического поля в монокристаллах. Исследования спектра ЭПР ионов Fe^{3+} в таких материалах в температурном интервале от комнатной температуры до гелиевой показали, что наблюдаемый спектр представляет собой суперпозицию низкотемпературного (НТ) с $g \cong 4$ и высокотемпературного (ВТ) с $g \cong 2$ спектров ЭПР. Процесс перехода от НТ-спектра к ВТ-спектру осуществляется плавно и сопровождается перераспределением интенсивности линий спектра ЭПР.

Эти особенности центров с многоминимумным потенциалом можно представить, как суперпозицию вкладов над- и подбарьерных состояний. Подбарьерные состояния проявляются в виде спектра ЭПР с $g \cong 4$, который имеет максимальную интенсивность при низких (гелиевых) температурах. Надбарьерные состояния заселяются при увеличении температуры и проявляются в виде резонансной линии $g \cong 2$. Переход от НТ- к ВТ-спектру происходит при температуре T_{loc} , соответствующей высоте барьера потенциала кристаллического поля $E_0 \cong kT$, где k -постоянная Больцмана.

Обнаруженные температурные зависимости спектра ЭПР характерны для ян-теллеровских систем, обладающих многоминимумным потенциалом кристаллического поля.

4. Впервые показано, что наблюдаемые температурные переходы в спектрах ЭПР ионов Fe^{3+} происходят вследствие температурного распределения центров по состояниям с различным значением низкосимметричной компоненты кристаллического поля. Это является ярким

проявлением эффекта многоминимумного потенциала кристаллического поля.

5. Впервые установлено взаимодействие магнитных центров иона Fe^{3+} с электрической компонентой переменного электромагнитного поля в резонаторе. Эта особенность связана с существованием электрического дипольного момента магнитного центра, что дает основание предполагать, что возникновение нескольких минимумов потенциальной поверхности связано с явлением внутренней асимметрии магнитного иона.

6. Исследована текстура нанокристаллов каолинита и монтмориллонита с помощью как рентгеновской спектроскопии, так и методом ЭПР. В отличие от рентгеновской спектроскопии метод ЭПР оказался очень информативным и перспективным для определения ориентации нанокристаллов малых размеров, близких к параметрам элементарных ячеек, в матрице полимера.

7. Впервые в системах с низкой симметрией – в полимерах (для структуры энергетических уровней мультиплета $S = 5/2$) - получена усредненная по направлениям магнитного поля результирующая форма линии, имеющая 5 максимумов согласно количеству линий тонкой структуры спектра ЭПР. Центральный максимум соответствует переходу $1/2 \longleftrightarrow -1/2$. Остальные максимумы соответствуют другим четырем переходам и проявляются на фоне усредненной линии, благодаря так называемой "тупой" крайности угловой зависимости спектра ЭПР. Два максимума, расположенные в высоких полях, соответствуют переходам $1/2 \longleftrightarrow 3/2$, $3/2 \longleftrightarrow 5/2$. Два максимума, соответствующие переходам $5/2 \longleftrightarrow 3/2$ и $-3/2 \longleftrightarrow -1/2$, находятся вблизи друг друга в окрестности поля $H \approx 1 \text{ кЭ}$. Расположение максимумов на высокополевом крыле линии позволяет оценить значение параметра начального расщепления $D \approx 0.09 \text{ см}^{-1}$ ($D < h\nu$).

8. Впервые в пленках манганитов обнаружены поверхностные спиновые волны. Наблюдение двух поверхностных мод обусловлено существованием асимметричных граничных условий на поверхностях пленки. Данные о поверхностных модах согласуются с моделью поверхностной неоднородности в теории Пушкарского, в которой поле поверхностной анизотропии воздействует на поверхностные спины.

9. Впервые в пленке $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ наблюдалось влияние линейных деформаций, возникающих в результате разности параметров решеток пленки и подложки, а также изгибных деформаций на спектр СВР. Определены константы магнитострикции пленки и поверхностного слоя.

10. Впервые разработан способ контроля локальных магнитных неоднородностей таких пленок. Предложено регулирование магнитных параметров эпитаксиальной феррит-гранатовой пленки с помощью механических деформаций в плоскости пленки всесторонним радиальным давлением величиной 0,1-5 кбар. Предложен неразрушающий метод измерения констант магнитострикции на основе измерения низкочастотной магнитной восприимчивости при осевом давлении.

Характерной особенностью данной работы является сочетание экстремальных условий эксперимента, проводимого при низких температурах, с уникальными методами исследования – электронным парамагнитным и ферромагнитным резонансами - и целенаправленным выбором объектов исследования, которыми являются полимерные и металлоорганические структуры, нанокристаллические композиты с ионами железа, монокристаллы селенитов и шпинелей, а также манганитовые и феррит - гранатовые пленки.

Степень достоверности. Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертационного исследования определяется большим количеством экспериментов с использованием современных магнито-резонансных методов, отвечающих поставленным в работе задачам, а также целенаправленным подбором образцов – координационных соединений различных классов, содержащих наномасштабные комплексы с железом и медью. Обработка экспериментальных результатов проводилась с использованием современных компьютерных программ. Дополнительным подтверждением достоверности результатов служит их воспроизводимость и согласие с данными, полученными другими методами исследования и с рядом теоретических моделей, опубликованных в литературе другими авторами.

Практическое значение полученных результатов. В диссертационной работе показаны уникальные возможности ЭПР-спектроскопии как информативного метода для исследования магнито-резонансных свойств массивных, тонкопленочных и наноразмерных материалов.

Впервые для нанокompозитов показана возможность определения ориентирования нанокристаллов в полимерной матрице методом ЭПР-спектроскопии.

Разработаны новые экспериментальные устройства, позволяющие создавать различного типа деформации в исследуемой структуре пленка-подложка и проводить измерения ЭПР и ФМР образцов, находящихся в механически напряженном состоянии, при низких температурах.

Практическое значение полученных результатов определяется также тем, что исследуемые в диссертации соединения имеют широкое практическое применение: бурное развитие техники высоких и сверхвысоких частот требует создания новых материалов, таких, как ферромагнитные шпинели. Большое практическое значение, особенно для техники СВЧ, имеют монокристаллы литиевых магнитных феррошпинелей.

Благодаря фотохромному эффекту и эффекту Яна-Теллера монокристаллы $\text{Vi}_{12}\text{GeO}_{20}$ могут быть широко использованы для цветного телевидения, в голографии, в электрооптических модуляторах, лазерной технике, в ячейках оптической памяти и др.,

Магнитоорганическое вещество - натриевая соль $\text{Na}[\text{FeO}_6(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N})_3]$, известная в области производства органических красителей, как "пигмент

зеленый", имеет широкое практическое применение, благодаря интенсивной зеленой окраске, устойчивой к свету и действию повышенных температур. Ее свойства во многом определяются наличием иона железа и его энергетическим спектром. В последнее время интерес к этому соединению обусловлен возможностью применения в элементах оптических устройств в качестве красителей для светофильтров и аккумуляторов солнечной энергии.

В последние годы повышенный интерес проявляется к системам, представляющим собой наполненные полимерные композиции, для создания которых используются минеральные наполнители. Введение последних в полимер уменьшает его относительную долю в конечном продукте, снижая стоимость изделия и одновременно позволяя получать материалы с новым комплексом свойств. Например, композит (сверхвысокомолекулярный полиэтилен + 27% каолинита) обладает высокой износостойкостью, высокой ударной прочностью и жесткостью, высокой радиационной и химической стойкостью по отношению к кислотам, щелочам и многим органическим растворителям. Материал является морозостойким.

Феррит-гранатовые пленки, имеющие доменные структуры с цилиндрическими магнитными доменами, используются в запоминающих устройствах.

Манганитовые пленки являются перспективными для использования в качестве датчиков давления, магниторезистивных сенсоров, датчиков магнитного поля с хорошей линейностью до 4Т, датчиков контроля утечки тока. Последние могут быть использованы в угледобывающей промышленности в системах аварийного отключения питания. Разработка таких сенсоров проводится в Государственном учреждении "Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина".

Личный вклад автора. Основные результаты диссертации получены лично автором в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина НАН Украины и отображены в приведенном списке опубликованных трудов.

Личный вклад соискателя в работах, опубликованных совместно с соавторами, заключается в выборе научного направления диссертационной работы, конкретизации поставленных задач, систематизации и обобщении полученных результатов. Лично соискателем разработана методика исследования многоминимумности потенциала кристаллического поля в веществах с различными типами симметрий методом ЭПР-спектроскопии [1-19]. Соискателем проведены все экспериментальные исследования магнитных свойств пленок [20-37]. Личный вклад соискателя заключается в написании и подготовке к публикации статей, докладов и авторских свидетельств.

Проведение всех экспериментов на радиоспектрометре с частотой 10 гигагерц (ГГц) в интервале температур от $T = 4.2$ К до 300 К и обработка полученных результатов эксперимента было выполнено автором диссертации [1-2]. Во всех работах автору принадлежит постановка задач. В работах [3-4] лично автору принадлежит формулировка поставленной задачи,

представлены результаты эксперимента, активное участие в обсуждении теоретической интерпретации спектров ЭПР с использованием модифицированной теории кристаллического поля. В работах [5-12, 15, 16, 18, 20-22, 24, 25] лично автору принадлежит определение поставленных задач, проведение экспериментов на радиоспектрометре с частотой 10 гигагерц в интервале температур от $T=4.2\text{K}$ до 300K и обработка полученных результатов эксперимента. В работах [13, 14, 17] лично автору принадлежит постановка задач, предоставление экспериментальных результатов по исследованию спектров ЭПР для установления особенностей структуры изучаемых комплексов. В работах [19, 27] лично автору принадлежит постановка задач, проведение экспериментов на радиоспектрометре с частотой 10 гигагерц в интервале температур от $T=4.2\text{K}$ до 300K и обработка полученных результатов эксперимента. В работе [28] автор активно участвовал в обсуждении теоретической и экспериментальной интерпретации изменения параметра решетки монокристалла подложки, пленки и константы одноосной анизотропии от деформации. В работах лично автором проведены эксперименты на магнитооптической установке [23,26,29,30,31], из них [29,30]- в планарном поле, обработка результатов и оформление статей. В работе [32] лично автору принадлежит постановка задачи и проведение измерений методом низкочастотной магнитной восприимчивости.

Апробация результатов диссертации. Результаты, представленные в диссертационной работе, прошли апробацию [38-52] среди широкого круга ученых, специалистов по вопросам физики конденсированного состояния. Результаты работы докладывались на следующих международных научных конференциях: 7th International Conference on ferrites (3-6 September 1996, Bordeaux, France); International symposium: Radiospectroscopy of condensed materials (17-18 June 1998, Kyiv,); First Regional Conference on Magnetic and Superconducting Materials (MSM-99) Sharif University of Technology (27-30 September, 1999, Teheran, Iran); II Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (APES'99) Zhejiang University (31 October - 4 November, 1999, Hangzhou, China); Fock School on Quantum and Computational Chemistry (21-25 May, 2001, Novgorod); Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions (24-28 September, 2001, Kazan); 7th International conference "High Pressures 2002, Fundamental and Applied Aspects" (October 14-18, 2002, Donetsk, Ukraine); 4-th International Conference "Electronic Processes in Organic Materials" (June 3-8, 2002, Lviv, Ukraine); VIII International Conference on Crystal Chemistry of intermetallic compounds (September 25-28, 2002, Lviv, Ukraine); The European Conference "Physics of Magnetism' 02 " (July 1-5, 2002, Poznań, Poland); 8th International conference "High Pressures 2004, Fundamental and Applied Aspects" (Donetsk, Ukraine, 20-22 September 2004); 5-th International Conference Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-5) (May 24 – 29, 2004, Kyiv, Ukraine); 6-th International Conference Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON'04) (July 6-9, 2004, Cracow, Poland); 5th

International Conference on Solid State Crystals (20-24 May, 2007, Zakopane, Poland); International conference “Functional Materials” (ICFM-2009) (October 5 – 10, 2009, Crimea, Ukraine); «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials» (ICEPOM-8), (May 17 – 22, 2010, Residence Synyogora, Ivano-Frankivsk, Ukraine); Вторая международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика” (12-14 сентября 2012 года, Донецк, ГВНЗ «ДонНТУ).

Материалы диссертации докладывались на научных семинарах ДонФТИ им. А.А. Галкина и в Институте физики ПАН (г.Варшава).

Публикации. Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе, опубликованы в 32 научных статьях в специализированных научных журналах, которые соответствуют требованиям ВАК, и в 5 авторских свидетельствах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 разделов, выводов и списка использованных источников из 179 библиографических наименований. Работа изложена на 304 страницах основного машинописного текста. Диссертация содержит 99 иллюстраций и 7 таблиц.

Для краткости и ясности изложения сведения из литературы, необходимые для понимания оригинальной части каждой главы и ее места в проблеме физики конденсированного состояния, помещены непосредственно перед изложением ее результатов. Сведения о современном состоянии тематики диссертации содержатся во введении.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** отмечена актуальность тематики диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, обоснован выбор объектов, изложены научная новизна, а также практическое значение полученных результатов. Представлены сведения о связи работы с научными программами Государственного учреждения “Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина” и об апробации результатов работы на научных конференциях.

В первом разделе рассмотрена природа многоминимумности потенциала кристаллического поля и особенности спектров ЭПР на примере монокристаллов литий-галлиевой шпинели с примесями ионов группы железа. Показано проявление трех-, четырех- и двенадцати-минимумных потенциалов кристаллического поля. Последнее приводит к появлению соответствующих магнитно-неэквивалентных позиций и соответствующего количества спектров ЭПР [A8-A14]. Обсуждена методика измерений спектров ЭПР и ФМР при температурах $T = 4.2 - 300$ К и упругих деформациях на ЭПР-спектрометре трехсантиметрового диапазона.

Второй раздел посвящен результатам исследований, целью которых было обнаружение проявления **эффекта многоминимумного потенциала** в спектрах ЭПР в соединениях с высокой симметрией структуры - монокристаллах.

Представлены результаты исследований спектров ЭПР в монокристаллах шпинелей, допированных ионами меди: $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + \text{Cu}^{2+}$, $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 + \text{Cu}^{2+}$. Показано, что механизмы динамики спектра ЭПР ионов Cu^{2+} в монокристаллах ZnAl_2O_4 и LiGa_5O_8 аналогичны [3-8].

Исследованы спектры ЭПР в монокристалле селенита $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, допированном ионом Fe^{3+} и самодопированном ионом Bi^{3+} [19]. Результаты исследования спектров ЭПР иона Fe^{3+} и магнитного центра "положительно заряженной вакансии (ПЗВ) – иона Bi^{3+} " важны для изучения природы ПЗВ, использующихся в мультиферроиках.

Монокристаллы шпинелей ZnAl_2O_4 и LiGa_5O_8 , допированные ионами двухвалентной меди Cu^{2+} , как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения, являются модельными объектами для исследования соединений с многоминимумным потенциалом кристаллического поля [3-8].

В работах [3, 4]. выполнено комплексное исследование спектров ЭПР ионов Cu^{2+} в монокристаллах. Интерпретация спектров ЭПР выполнена с использованием модифицированной теории кристаллического поля. Показано, что форма потенциала кристаллического поля является многоминимумной, а нецентральность иона Cu^{2+} направлена вдоль оси типа [100]. В этих статьях мне принадлежат экспериментальная часть и постановка задачи. Показано, что многоминимумный потенциал возникает в результате проявления эффекта Яна-Теллера. В первой координационной сфере возникают тетрагональные искажения кислородного октаэдра. Кристаллическое поле, в котором находится ион Cu^{2+} , имеет аксиальную симметрию. Три оси симметрии совпадают с осью 4-го порядка октаэдра лигандов. Соответственно, имеются три магнитно-неэквивалентных положения иона и три минимума потенциала кристаллического поля.

Температурная зависимость спектра ЭПР ионов Cu^{2+} в кристалле ZnAl_2O_4 исследована в интервале температур $T = 4.2 - 290$ К на частоте СВЧ поля $\nu = 9.24$ ГГц. Изменение температуры приводит к переходу от низкотемпературного (*LT*) спектра к высокотемпературному (*HT*). На рис. 1 представлен спектр ЭПР ионов Cu^{2+} в форме линии поглощения для температур $T = 4.2, 20, 100$ и 290 К [3-8].

Аксиальный спектр иона Cu^{2+} описывается спиновым гамильтонианом с эффективным спином $S = 1/2$ и ядерным спином $I = 3/2$:

$$H = g_{//} \cdot \beta \cdot (H_z S_z) + g_{\perp} \cdot \beta \cdot (H_x S_x + H_y S_y) + A \cdot I_z S_z + B \cdot (I_x S_x + I_y S_y)$$

где $g_{//}$ - g-фактор спектроскопического расщепления в параллельной ориентации, β - магнетон Бора, А и В - константы сверхтонкой структуры экспериментального спектра ЭПР.

Параллельная ориентация совпадает с осью четвертого порядка октаэдра лигандов. Параметры спинового гамильтониана, описывающего спектр ЭПР иона Cu^{2+} в кристалле ZnAl_2O_4 при температуре $T = 4.2 \text{ K}$ и частоте СВЧ поля $\nu = 9.2407 \text{ ГГц}$, равны $g_{\parallel} = 2.321 \pm 0.005$; $g_{\perp} = 2.075 \pm 0.01$; $A = (153 \pm 7) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $B \leq (9 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

Повышение температуры приводит к появлению резонансной линии высокотемпературного спектра ЭПР (рисунки 1, 2). Интенсивность этой линии увеличивается с ростом температуры. При $T = 290 \text{ K}$ резонансная линия НТ спектра может быть описана эффективным g-фактором, равным $g = 2.173 \pm 0.04$.

Интегральная интенсивность поглощения, соответствующая суммарному вкладу всех состояний, постоянна и не зависит от температуры.

$$J_{\text{HT}} = \exp(-E_0/kT), \quad J_{\text{LT}} = 1 - \exp(-E_0/kT).$$

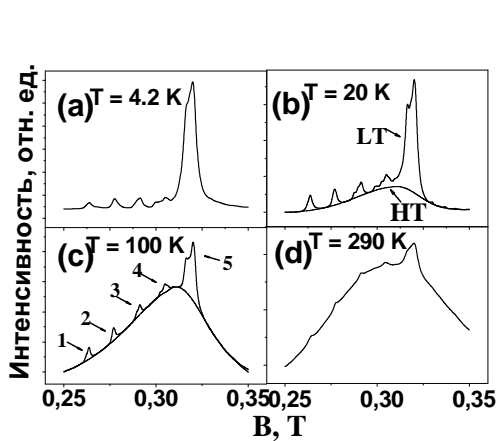


Рисунок 1. Температурное изменение спектра ЭПР ионов Cu^{2+} в кристалле нормальной шпинели ZnAl_2O_4 ; Н// C_4 ; НТ - форма линии изотропного высокотемпературного спектра, LT - форма линии низкотемпературного спектра.

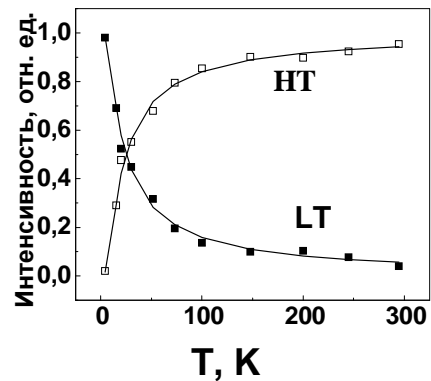


Рисунок 2. Перераспределение интегральной интенсивности между НТ и LT составляющими спектра ЭПР ионов Cu^{2+} в монокристалле ZnAl_2O_4 ; Н// C_4 . Высота барьера $E_0 = 12 \text{ см}^{-1}$. ($1 \text{ см}^{-1} = 1.24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$).

Температурная зависимость спектра ЭПР ионов Cu^{2+} в кристалле LiGa_5O_8 исследована в интервале температур $T = 4.2 - 290 \text{ K}$ на частоте СВЧ поля $\nu = 9.24 \text{ ГГц}$. Внешний вид спектра ЭПР приведен на рисунке 3 [3-8].

Спектр $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + \text{Cu}^{2+}$ описывается спиновым гамильтонианом (1). Параметры спинового гамильтониана для спектра ЭПР иона Cu^{2+} в кристалле LiGa_5O_8 при температуре $T = 4.2 \text{ K}$ и на частоте СВЧ поля $\nu = 9.2407 \text{ ГГц}$ равны: $g_{\parallel} = 2.379 \pm 0.005$; $g_{\perp} = 2.074 \pm 0.005$; $A = 90 \pm 2 \text{ Э}$; $B = 26 \pm 2 \text{ Э}$.

Зависимость интегральной интенсивности изотропного спектра от температуры, приведенная на рисунок 4, описывается соотношением:

$$J = J_0 + (1 - J_0) \exp(-E_0/kT), \quad \text{где } J_0 = 0.63.$$

Высота потенциального барьера между минимумами потенциала кристаллического поля ян-теллеровского комплекса в месте нахождения иона Cu^{2+} в кристалле LiGa_5O_8 равна $E_0 = 10 \text{ см}^{-1}$. ($1 \text{ см}^{-1} = 1.24 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$).

Низкополевая группа из четырех линий сверхтонкого расщепления (рисунки 1, 3) соответствует спектру ЭПР ян-теллеровского центра иона Cu^{2+} , деформация которого совпадает с направлением магнитного поля (параллельный спектр). Высокополевой пик поглощения представляет собой суперпозицию спектра от двух центров, в которых деформация перпендикулярна магнитному полю (перпендикулярный спектр). Сверхтонкая структура перпендикулярного спектра не разрешена.

Результаты, приведенные на рисунках 1-4, свидетельствуют о том, что температурное изменение спектра ЭПР определяется тем, что при низких температурах упругие деформации комплексов (магнитный ион - окружение) являются статическими. Низкосимметричная компонента кристаллического поля максимальна. С повышением температуры фоновые и локальные колебания комплексов приводят к возрастанию случайных напряжений и появлению возбужденных состояний в потенциальной яме с меньшим значением низкосимметричной компоненты кристаллического поля (рисунок 5) [A8]. Упругие динамические деформации комплексов с ионом Cu^{2+} вызваны проявлением эффекта Яна-Теллера, при котором с повышением температуры происходит переориентация искаженных комплексов - кислородных октаэдров с ионом Cu^{2+} [A6]. Низкотемпературный спектр представляет собой статический, или «подбарьерный», спектр. При низких температурах ион меди находится в минимуме кристаллического потенциала с низкой симметрией, и спектр ЭПР имеет аксиальный характер. При достижении температуры, превышающей высоту барьера $kT \cong E_0$, спектр становится изотропным.

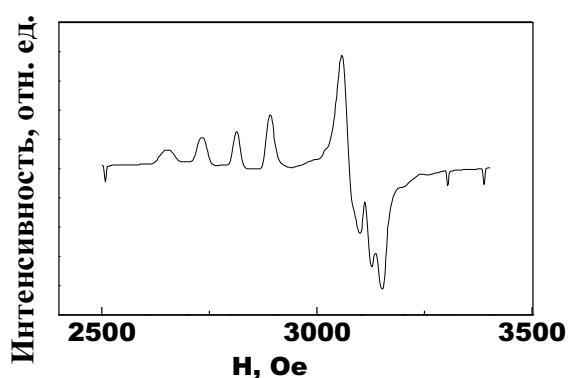


Рисунок 3. Экспериментальный спектр ЭПР ионов Cu^{2+} в обращенной шпинели $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + \text{Cu}^{2+}$ при $T=4.2\text{K}$; $\nu=9,24 \text{ ГГц}$; $H//C_4$.

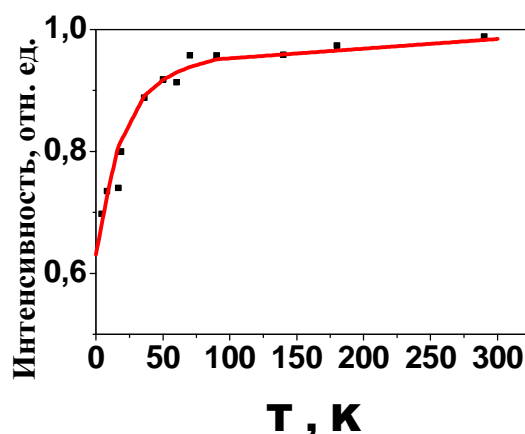


Рисунок 4. Температурная зависимость интегральной интенсивности резонансной линии высокотемпературного спектра ЭПР.

Одним из наиболее ярких экспериментальных проявлений многоминимумности является наблюдение перекачки интенсивности линии низкотемпературного спектра ЭПР в интенсивность линии высокотемпературного спектра ЭПР ионов Cu^{2+} . Такое перераспределение определяется высотой барьера потенциала кристаллического поля $E_0 \approx kT$, величина которого зависит от вида матрицы.

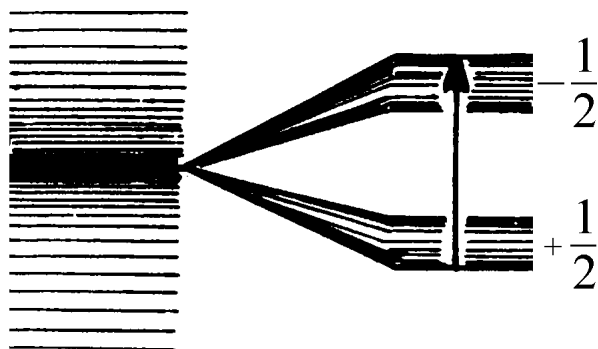


Рисунок 5. Схема энергетических уровней E -терма в кристаллическом поле тетрагональной симметрии под действием случайных напряжений.

Основополагающие исследования проявления эффекта Яна-Теллера проведены в работах Г. А. Петраковского [А6], Абрагама и Блини [А9], Опики и Прайса [А10], Мери О'Брайен [А11], Хема [А12], Берсукера [А13, А14].

Таким образом, эффект многоминимумного потенциала кристаллического поля в монокристаллах шпинелей $\text{LiGa}_5\text{O}_8 + \text{Cu}^{2+}$ и $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 + \text{Cu}^{2+}$ проявляется в виде трех низкотемпературных анизотропных спектров ЭПР и изотропного высокотемпературного спектра ЭПР. Анизотропные спектры ЭПР обусловлены статическими упругими деформациями комплексов с ионом Cu^{2+} . Изотропный спектр обусловлен динамическими упругими деформациями комплексов с ионом Cu^{2+} . Этот изотропный высокотемпературный спектр ЭПР наблюдается от переходов $\pm 1/2$ при ориентационном усреднении искаженных комплексов с ионом Cu^{2+} .

Модельные представления эффекта многоминимумного потенциала кристаллического поля, описывающие спектры ЭПР в изученных монокристаллах шпинелей с ян-теллеровским ионом Cu^{2+} , были использованы при анализе спектров ЭПР ионов Fe^{3+} в соединениях с низкой симметрией и в нанокристаллических соединениях.

В третьем разделе диссертации представлены результаты исследований, целью которых было обнаружение проявления эффекта многоминимумного потенциала кристаллического поля в спектрах ЭПР ионов Fe^{3+} в соединениях с низкой симметрией структуры (натриевая соль [16-18], полианилин [12-14], поли-пара-фенилен [15]) и в композитах сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нанокристаллами каолинита и монтмориллонита [9-11]. Температурная эволюция спектров ЭПР ионов Fe^{3+} в полимерных, металлоорганических и нанокристаллических структурах изучена в интервале температур $T = 4.2 \div 300$ К.

На рисунке 6 показана элементарная ячейка нанокристалла каолинита $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$. Исследуемый ион Fe^{3+} находится в октаэдре, состоящем из двух атомов кислорода О и четырех групп ОН. Форма потенциала кристаллического поля имеет многоминимумный характер в виде минимумов вдоль кристаллографических осей $\langle 100 \rangle$ (рисунок 6). Главная ось симметрии

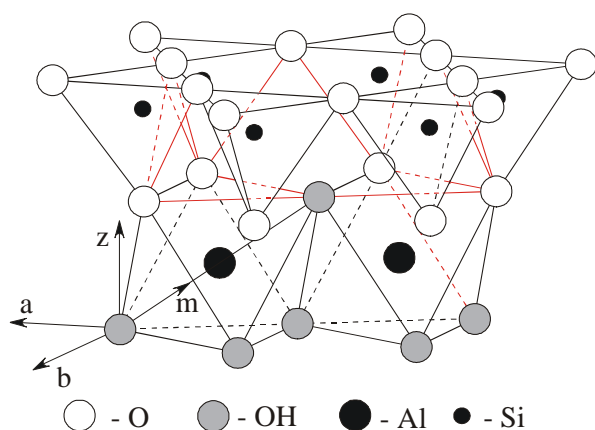


Рисунок 6. Элементарная ячейка каолинита: *a*, *b* – кристаллографические оси; *m* – магнитная ось; ось *Z* перпендикулярна плоскости (*ab*).

магнитного центра совпадает с осью четвертого порядка октаэдра лигандов. На рисунке 6 такая магнитная ось обозначена вектором ***m***.

Исследование спектра ЭПР проведено на порошкообразном образце в интервале температур 4.2-288 К (рисунок 7). Спектр состоит из двух линий. Значение *g*-фактора линии 1 равно $g_1 = 4.13 \pm 0.16$ при температуре $T = 4.2$ К, а *g*-фактор линии 2 равен $g_2 = 2.15 \pm 0.1$. Линии спектра ЭПР иона Fe^{3+} имеют значительную ширину, поэтому спектр ЭПР представлен в форме кривой поглощения. Согласно рисунку 7, при увеличении температуры интенсивность резонансной линии 1 уменьшается, а интенсивность линии 2 увеличивается. Температурная зависимость приведенных интегральных интенсивностей линий 1 и 2 показана на рисунке 8.

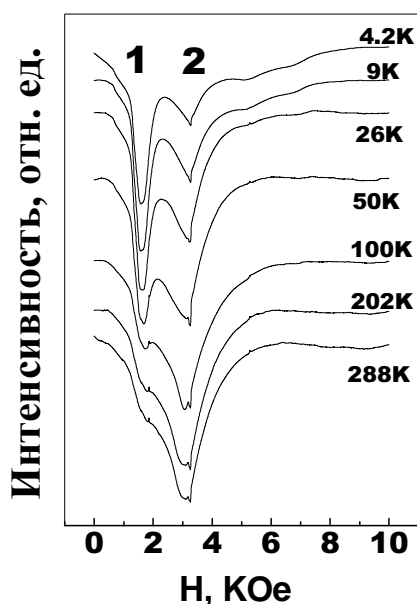


Рисунок 7. Температурное изменение спектра ЭПР в каолините.

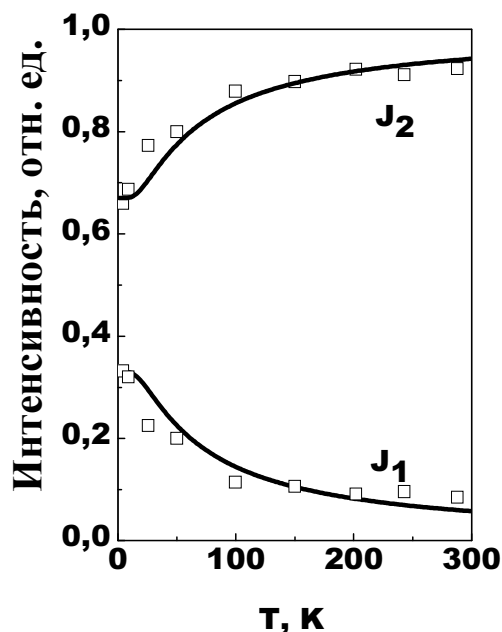


Рисунок 8. Температурная зависимость приведенных интегральных интенсивностей линий спектра ЭПР ионов Fe^{3+} в каолините.

Изменение температуры приводит к перераспределению интегральных интенсивностей J_1 и J_2 между низко- и высокотемпературным спектрами. Для каждой температуры сумма приведенных интенсивностей линий 1 и 2 есть величина постоянная и равная $J_1 + J_2 = 1$. Зависимости, показанные на рисунке 8, можно описать соотношениями:

$$J_1 = 0.33 \cdot (1 - \exp(-E_0 / kT)), \text{ где } E_0 \cong 40 \text{ см}^{-1}. J_2 = 1 - J_1$$

Высота барьера между потенциальными ямами $E_0 \cong 40 \text{ см}^{-1}$ довольно велика, поэтому линии спектра 1 и 2 имеют температурное разрешение хуже, чем в случае соединения натриевой соли (рисунок 11).

На рисунке 9 представлена молекулярная структура натриевой соли. Для данного соединения характерно наличие рефлексов кристаллической фазы, что видно на рис. 10. Ближайшее окружение магнитного центра железа имеет координационное число 6 [16-17]. Спектр ЭПР иона Fe^{3+} в натриевой соли показан на Рисунке 11.

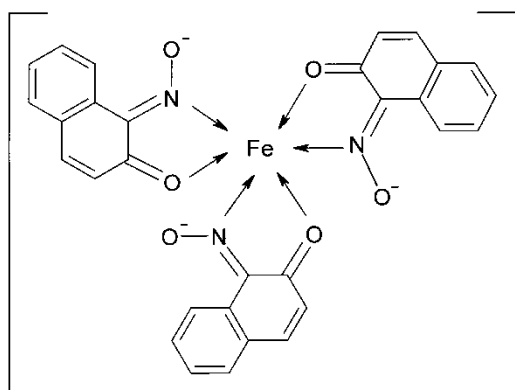


Рисунок 9. Молекулярная структура натриевой соли.

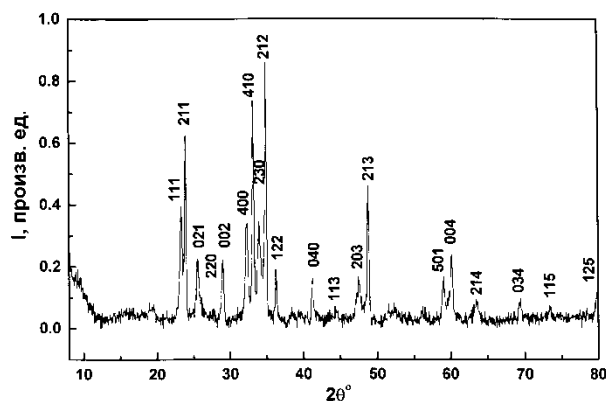


Рисунок 10. Рентгеновская дифрактограмма натриевой соли.

На рисунке 12 приведена температурная зависимость пиковой интенсивности линии с $g_1 = 4.317$ спектра ЭПР ионов Fe^{3+} в натриевой соли.

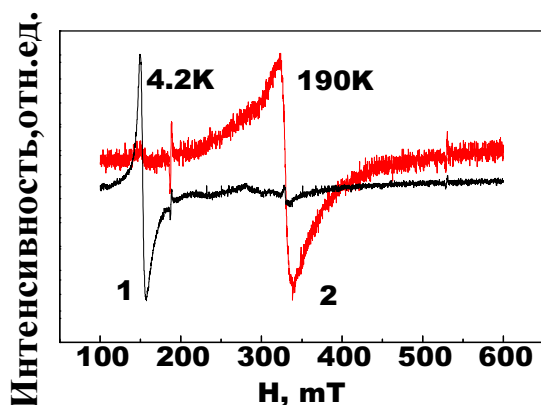


Рисунок 11. Спектр ЭПР иона Fe^{3+} в натриевой соли.

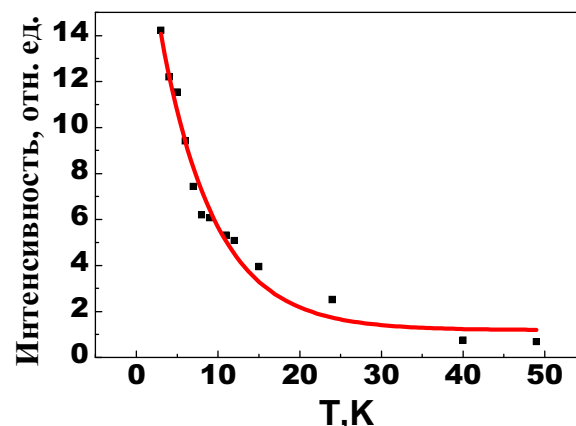


Рисунок 12. Зависимость интенсивности линии 1 от температуры.

Интенсивная линия с $g \cong 4,3$ наблюдается только при низких температурах, хотя эта линия должна наблюдаться во всем исследованном диапазоне температур - от гелиевых до комнатных - согласно релаксационным свойствам, характерным для S-иона Fe^{3+} . Резкое уменьшение интенсивности линии с $g \cong 4,3$ с ростом температуры объясняется перераспределением интенсивностей линий с $g \cong 4$ и $g \cong 2$ в рамках модели многоминимумного потенциала кристаллического поля.

Одним из наиболее ярких экспериментальных проявлений многоминимумности является наблюдение перекачки интенсивности линии низкотемпературного спектра ЭПР в интенсивность линии высокотемпературного спектра ЭПР ионов Fe^{3+} . Такое перераспределение определяется высотой барьера потенциала кристаллического поля $E_0 \cong kT$, величина которого зависит от вида матрицы. Интенсивность спектра ЭПР (рис. 11, 12) – $J = J_0 \cdot \exp(E_0/kT)$. Высота барьера между потенциальными ямами многоминимумного потенциала кристаллического поля натриевой соли $E_0 \cong 4 \text{ cm}^{-1}$, поэтому линии спектра 1 и 2 имеют хорошее температурное разрешение.

Установлено, что ионы Fe^{3+} принадлежат одному центру, а особенности их спектра ЭПР обусловлены проявлением многоминимумности потенциала кристаллического поля.

Температурная зависимость ширины линии 2 с $g_2 = 2.005$ спектра ЭПР ионов Fe^{3+} в исследованных веществах показана на рисунке 13 на примере натриевой соли. С ростом температуры ширина линии 2 экспоненциально уменьшается от 80 до 15 мТ (мТл). Следует отметить, что при увеличении температуры обычно наблюдается уширение резонансной линии спектра ЭПР, обусловленное релаксационными спин-решеточными процессами.

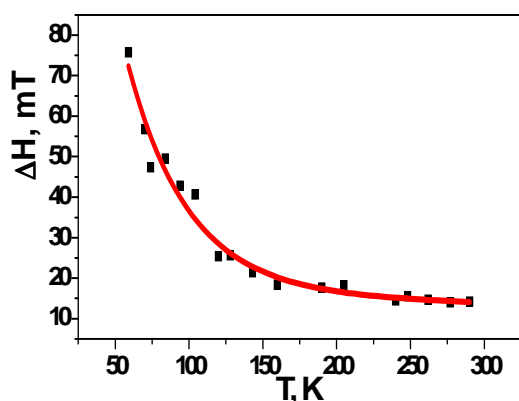


Рисунок 13. Температурная зависимость ширины линии 2 с $g_2 = 2.005$ спектра ЭПР ионов Fe^{3+} в натриевой соли.

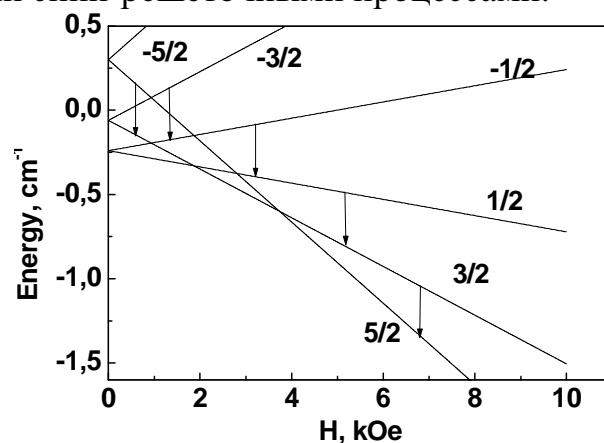


Рисунок 14. Расщепление энергетических уровней иона Fe^{3+} в монокристалле при параллельной ориентации магнитного поля. Линии резонансных переходов $\pm 5/2$, $\pm 3/2$, $\pm 1/2$.

Экспериментальное наблюдение противоположной температурной зависимости ширины линии свидетельствует о наличии другого механизма формирования спектра ЭПР иона Fe^{3+} , который обусловлен эффектом многоминимумного потенциала кристаллического поля.

Проявление эффекта многоминимумного потенциала кристаллического поля наблюдалось в спектрах ЭПР ионов Fe^{3+} в случае соединений (порошков) с низкой симметрией структуры: (полиортометоксианилин с магнитными зондами железа [1, 2]; композиты сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нанокристаллами каолинита и монтмориллонита [9-11]; полианилин, допированный $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ [12-14]; поли-пара-фенилен, допированный хлоридом железа [15]; натриевая соль $\text{Na}[\text{FeO}_6(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N})_3]$ [16-18].

В случае соединений с высокой симметрией структуры (монокристаллов), когда низкосимметричная компонента электрического поля ближайшего окружения магнитного иона много больше энергии Зеемана, спиновый гамильтониан магнитного иона Fe^{3+} [A4]:

$$H_0 = g_0 \cdot \beta \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + D \cdot (S_z^2 - S(S+1)/3) + E \cdot (S_x^2 - S_y^2),$$

где β - магнетон Бора, g_0 - g-фактор основного мультиплета, $S = 5/2$. Численное значение g_0 близко к 2.0; S_x , S_y , S_z - компоненты спинового оператора; D и E - параметры начального расщепления, характеризующие соответственно поле осевой симметрии и ромбическую компоненту кристаллического поля.

Спектр ЭПР магнитного центра в этом случае состоит из пяти линий (рисунок 14). Центральная резонансная линия не зависит от направления магнитного поля и соответствует переходу $\pm 1/2$. Расположение остальных четырех резонансных линий тонкой структуры спектра зависят как от величины низкосимметричной компоненты кристаллического поля, так и от направления магнитного поля. Чем больше низкосимметричная компонента кристаллического поля, тем дальше расположены по магнитному полю линии резонансных переходов $\pm 5/2 - \pm 3/2$ от линии перехода $\pm 1/2$.

В случае соединений с низкой симметрией структуры с ионом Fe^{3+} эффект многоминимумного потенциала кристаллического поля проявляется как результат ориентационного статистического усреднения по направлениям осей симметрии от переходов $\pm 5/2 - \pm 3/2$ и $\pm 3/2 - \pm 1/2$. В этом случае волновые функции мультиплета $S=5/2$ становятся смешанными. Исследуемые соединения являются поликристаллическими, поэтому спектр ЭПР иона Fe^{3+} состоит только из двух резонансных линий (рисунок 11) [A4].

Ширина линии $2s \approx 2$, обусловленная эффектом многоминимумного потенциала кристаллического поля, возрастает при увеличении низкосимметричной компоненты кристаллического поля, действующего на магнитный ион, с уменьшением температуры, т.к. чем больше низкосимметричная компонента кристаллического поля, тем дальше расположены по магнитному полю линии резонансных переходов $\pm 5/2 - \pm 3/2$ от линии перехода $\pm 1/2$.

Процесс перехода от низкотемпературного спектра к высокотемпературному происходит не скачкообразно, а постепенно. Поэтому структурные или магнитные фазовые переходы не могут быть причиной такого температурного изменения интенсивности линий спектра ЭПР.

Наблюдаемое явление обеспечивает фундамент для построения новых неразрушающих методов аттестации материалов.

Для изучения структуры молекулярного окружения магнитного иона и определения неэквивалентных позиций магнитного иона в поли-пара-фенилене проведен расчет энергии магнитного иона Fe^{3+} для различных возможных молекулярных окружений (рисунок 15). Показано, что в поли-пара-фенилене для магнитного иона Fe^{3+} имеется два различных стационарных молекулярных окружения. На основе предложенной модели молекулярного окружения магнитного иона дано объяснение температурной зависимости спектра ЭПР, состоящего из двух резонансных линий с эффективными g-факторами: $g_1=4.21\pm 0.05$ и $g_2=2.00\pm 0.09$. Показано, что в поли-пара-фенилене проявляются особенности систем с многоминимумным потенциалом кристаллического поля для магнитных центров иона Fe^{3+} .

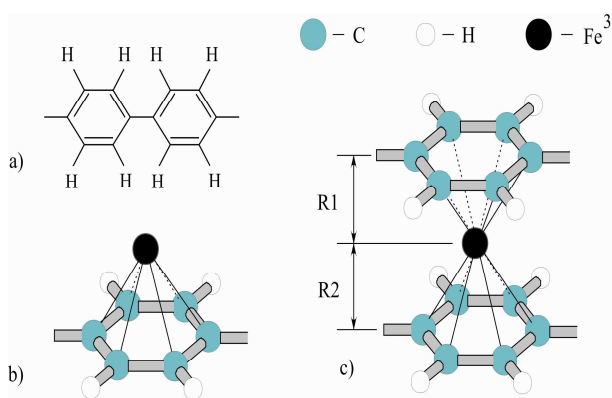


Рисунок 15. Структурная формула поли-пара-фенилена (a) и структуры молекулярного окружения иона Fe^{3+} (b, c).

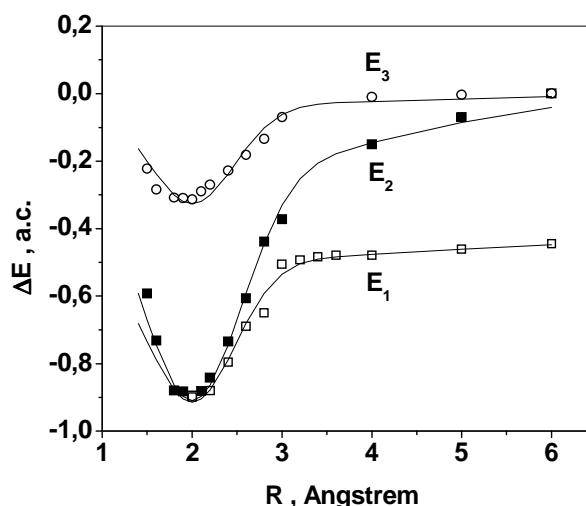


Рисунок 16. Зависимость энергии комплекса магнитного центра от расстояния между магнитным ионом и плоскостью фениленового кольца.

На основе расчета энергии магнитного центра иона Fe^{3+} , окруженного фрагментами молекул полимера, установлено, что возможно образование двух типов структур: “пирамидальной” и “сендвичевой”. Вид этих структур приведен на рисунках 15 (b, c). В случае магнитного центра “пирамидальной” структуры ион Fe^{3+} образует π -комплекс с одним фениленовым кольцом

полимера. В случае магнитного центра “сендвичевой” структуры ион окружен двумя фениленовыми кольцами разных молекул полимера.

На рисунке 16 показана зависимость энергии комплекса магнитного центра от расстояния между магнитным ионом и плоскостью фениленового кольца. Кривая E_3 соответствует пирамидальной структуре магнитного центра. Кривая E_2 - сендвичевой структуре. Кривая E_1 описывает зависимость энергии магнитного центра от расстояния R_2 при условии, что расстояние R_1 остается неизменным и равным $R_1 = 2 \text{ \AA}$.

В четвертом разделе диссертации представлены результаты экспериментальных исследований магнитных и резонансных свойств феррит-гранатовых и манганитовых пленок при упругих деформациях [20-37]. Известны работы по изучению магнитострикции магнитных соединений и поверхностных волн в них [A15-A17], а также работы по исследованию спин-волнового спектра [A18] и исследованию доменной структуры в магнитной пленке [A19].

Спектр спин-волнового резонанса (СВР) в тонкой монокристаллической пленке манганита $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ исследован в интервале температур 4.2 - 300К в магнитном поле от параллельной до перпендикулярной ориентации к плоскости пленки.

Как видно из рисунка 17, в пленке $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LCMO) в случае перпендикулярной ориентации магнитного поля наблюдался классический спектр СВР, состоящий из одиннадцати хорошо разрешенных линий. Две из них SM_1 и SM_2 , расположенные на высокополевой стороне, идентифицированы как поверхностные моды. Линия 1 является однородной модой спектра, а линии 3-17 - неоднородными спин-волновыми модами.

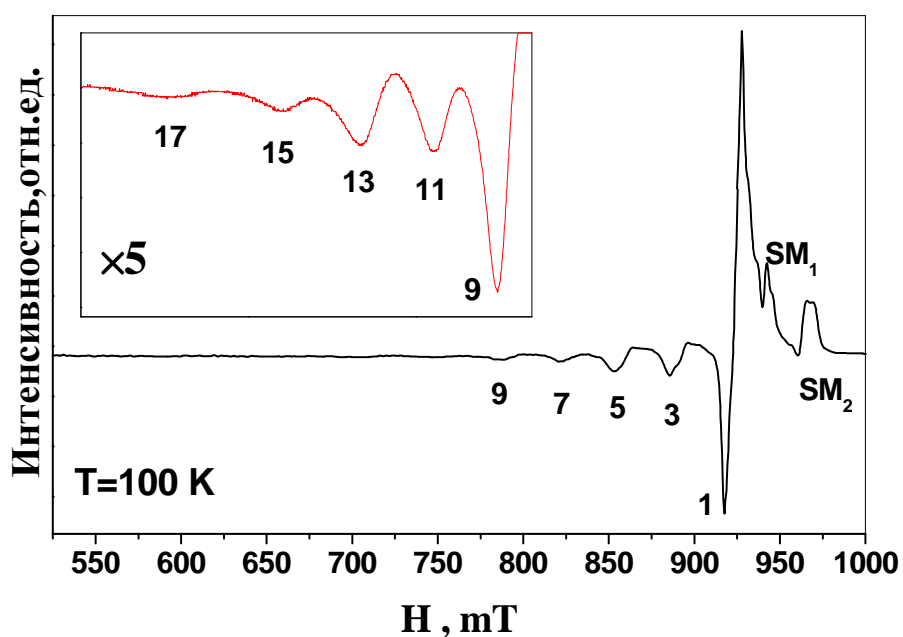


Рисунок 17. Спектр спин-волнового резонанса в пленке $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. Вставка показывает 9-17 моды, увеличенные в 5 раз.

Поверхностные моды в спектрах СВР, теоретическое предсказание которых было дано в работах Puzkarski H. [A20–A21], в пленке LСМО экспериментально были обнаружены впервые [25].

Поверхностный характер SM_1 и SM_2 мод доказывают следующие экспериментальные факты:

- резонансные поля этих мод - выше поля однородной моды;
- интенсивность мод меньше, чем низкополевая мода с $n = 1$;
- угловая зависимость этих мод согласуется с предсказаниями модели для поверхностных мод [25, A20 – A21].

Наблюдение двух поверхностных мод обусловлено существованием асимметричных граничных условий на поверхностях пленки.

Влияние линейных деформаций на СВР исследовано в эпитаксиальных пленках манганита $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$, выращенных на подложках $LiNbO_3$ (LNO), $LaAlO_3$ (LAO) и $SrTiO_3$ (STO), имеющих разные параметры решетки. Монокристаллические перовскитовые подложки $LaAlO_3$ и $SrTiO_3$ имеют кубическую структуру с параметрами элементарной ячейки $a = 3.788 \text{ \AA}$ и $a = 3.903 \text{ \AA}$ соответственно. Параметры элементарных ячеек пленок $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$, нанесенных на подложки LAO и STO, равны соответственно $a = b = 3.862 \text{ \AA}$; $c = 3.872 \text{ \AA}$ и $a = b = 3.868 \text{ \AA}$; $c = 3.859 \text{ \AA}$. Поэтому в случае подложки STO в пленке возникают напряжения сжатия, а в случае подложки LAO - напряжения растяжения.

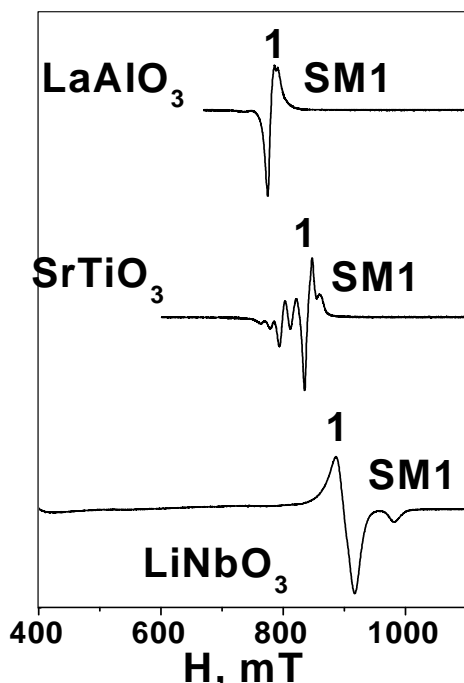


Рисунок 18. Влияние линейных деформаций на спектры СВР в плёнках $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$, выращенных на подложках $LiNbO_3$, $SrTiO_3$ и $LaAlO_3$ для случая перпендикулярной ориентации магнитного поля.

Как видно на рисунке 18 [27], где представлен спектр СВР в пленках $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$, нанесенных на подложки LNO, STO и LAO, в спектрах СВР наблюдается резонансная линия 1, которая является однородной модой спектра. На некотором расстоянии от нее в высоких полях наблюдается поверхностная мода спектра (линия SM_1). В ненапряженной пленке на подложке LNO расстояние между однородной и поверхностной модами является максимальным - 82 мТ (мТл). В случае подложки $SrTiO_3$ пленка сжата и расстояние между линиями 1 и SM_1 уменьшается до величины 41 мТ (мТл), а в растянутой пленке на подложке LAO резонансные линии 1 и SM_1 практически совпадают.

Величина напряжения σ в пленке LСМО рассчитывалась по разности параметров элементарных ячеек подложки

и пленки в направлении, перпендикулярном плоскости пленки [A22, A23]:

$$\sigma = \frac{E(a_0 - a)}{2\nu a_0} = 0.0617 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2$$

где $E = 3.03 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2$ - модуль Юнга подложки [A23]; $a_0 = 3.903 \text{ \AA}$ и $a = 3.859 \text{ \AA}$ - постоянные решетки для подложки и пленки соответственно; $\nu = 0.276$ - коэффициент Пуассона.

Для определения константы магнитострикции пленки $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ на подложке SrTiO_3 использовалась величина смещения линии однородного резонанса 1 под действием напряжений. В результате магнитострикции напряжение $\sigma = 0.0617 \cdot 10^{12} \text{ дин/см}^2$ приводит к смещению резонансного поля на величину $\Delta H_1 = 60 \text{ мТ}$ (мТл). Используя эти данные, получили константу магнитострикции пленки:

$$\lambda_{\text{пл}} = \Delta H_1 \cdot M_s / 3\sigma = -1.43 \cdot 10^{-6},$$

где $M_s = 450 \text{ Гаусс}$ – намагниченность насыщения.

Константа магнитострикции поверхностного слоя пленки $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ на подложке STO определялась по величине смещения резонансного поля поверхностной моды относительно линии однородного резонанса, равной $\Delta H_2 = 101 \text{ мТ}$ (мТл), под действием напряжения σ . Её величина равна $\lambda_{\text{пов}} = -2.46 M_s \cdot 10^{-6}$.

Влияние изгибных деформаций на СВР исследовалось на пленке манганита $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ толщиной 1000 \AA на подложке из монокристалла LiNbO_3 . Пленка была монокристаллической без механических напряжений. Деформация в пленке отсутствовала благодаря переходному слою между пленкой и подложкой, возникновение которого обусловлено большим различием параметров их элементарных ячеек [A24].

На рисунке 19 [20] видно, что параметры поверхностной моды резко меняются при увеличении напряженного состояния пленки.

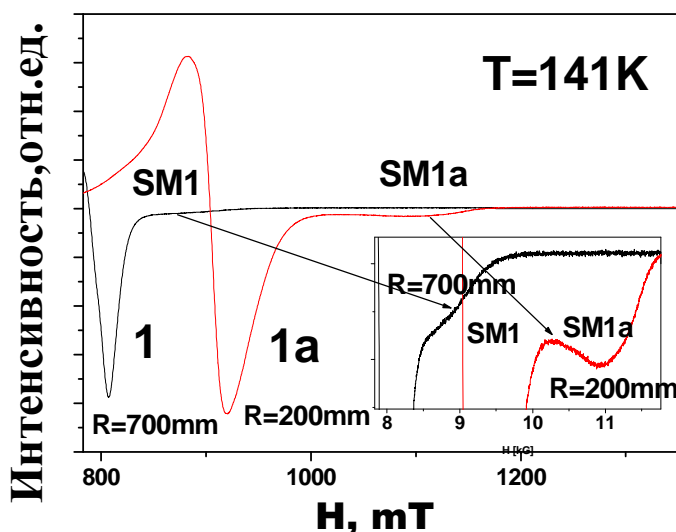


Рисунок 19. Влияние изгибных деформаций на спектр СВР в пленке $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$.

Линия SM1 поверхностной моды при радиусе $R_1 = 700$ мм практически не разрешена, а в случае изгибных деформаций с радиусом $R_2 = 200$ мм наблюдается увеличение интенсивности поверхностной моды в спектре СВР более чем на порядок.

Кривые 1 и 1а описывают зависимость $H(T)$ для однородной моды спектра СВР при деформациях $0.04 \cdot 10^{12}$ и $0.145 \cdot 10^{12}$ дин/см² соответственно. Кривые SM1 и SM1а характеризуют зависимость $H(T)$ для поверхностной моды спектра при тех же величинах деформации.

Поверхностная мода спектра наблюдается в интервале температур от 203 до 60 К. С уменьшением температуры расстояние между поверхностной модой и линией однородного резонанса возрастает до 294 мТ (мТл). При дальнейшем понижении температуры поверхностная мода уширяется и становится неразрешимой.

Для расчета констант магнитострикции и поверхностного слоя пленки $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ используются только упругие постоянные подложки LiNbO_3 . В условиях равновесия для расчета напряжения σ в пленке используется следующее выражение:

$$\sigma = \frac{Ed^2}{6(1-\nu)rt},$$

где $E = 1.482 \cdot 10^{12}$ дин/см² - модуль Юнга подложки, $d = 1.65 \cdot 10^{-2}$ см - толщина подложки, $t = 3 \cdot 10^{-5}$ см - толщина пленки, r - радиус кривизны изогнутого образца, $\nu = 0.227$ - коэффициент Пуассона подложки.

Величины механических напряжений σ в пленке в результате изгиба с радиусами кривизны 200 и 700 мм равны $0.145 \cdot 10^{12}$ дин/см² и $0.04 \cdot 10^{12}$ дин/см² соответственно.

При $T = 141$ К (рисунок 19) значения магнитного поля H_1 однородной линии СВР для пленки с радиусами кривизны 200 и 700 мм равны 905 и 790 мТ соответственно.

По величине этих изменений рассчитана константа магнитострикции пленки:

$$\lambda_{\text{пл}} = 2 \Delta H_1 * M_S / 3 \sigma = - 3.1987 \cdot 10^{-6},$$

где $M_S = 472$ Гаусс - намагниченность при 141 К.

Используя величину смещения резонансного поля поверхностной моды (линии SM1 и SM1а), благодаря вышеуказанному изгибному напряжению в пленке ($H_2 = 895$ мТ при $R_1 = 700$ мм и $H_{2a} = 1096$ мТ при $R_2 = 200$ мм при $T=141$ К), определили константу магнитострикции поверхностного слоя пленки:

$$\lambda_{\text{пов}} = 2 \Delta H_2 * M_S / 3 \sigma = - 6,023 \cdot 10^{-6},$$

где $\Delta H_2 = H_{2a} - H_2$.

Таким образом, при изгибных напряжениях (рисунок 19) величина константы магнитострикции поверхностного слоя пленки $\lambda_{\text{пов}}$ также больше константы магнитострикции пленки $\lambda_{\text{пл}}$, как и в случае плоскостных

напряжений (рисунок 18), ввиду различия параметров элементарных ячеек подложки и пленки.

Константа магнитострикции пленок [32, 33, 36] определена на основе исследований, выполненных при осевых, плоскостных и изгибных деформациях. Исследования показали, что механические напряжения (вследствие магнитострикции) изменяют магнитные параметры исследуемых пленок.

Известны различные методы измерения магнитострикции: метод двухкристальной рентгеновской дифракции [A25]; методы, основанные на измерениях изменения размеров образца во внешнем магнитном поле [A26] или изменения электрической емкости конденсатора, между обкладками которого расположен исследуемый магнитный материал [A27]. Для измерения магнитострикции широко используют также метод ферромагнитного резонанса (ФМР), который основан на измерении сдвига резонансной линии под действием приложенного к пленке механического напряжения [A28].

Для измерения магнитострикции феррит-гранатовых пленок был предложен неразрушающий метод, основанный на измерении зависимости низкочастотной магнитной восприимчивости $\chi(H)$ [A29] от механических напряжений (σ). Используя зависимость $\chi(H)$ от σ , определяли величину смещения поля эффективной магнитной анизотропии $\delta H_{//}$, которая применялась для вычисления константы λ магнитострикции (рисунок 20).

Феррит-гранатовая пленка методом жидкофазной эпитаксии была нанесена на галлий-гадолиниевую подложку толщиной $h = 0.527$ мм с радиусом $R = 14$ мм. Для системы пленка-подложка, выполненной в виде диска с радиусом R , много большим толщины h , однородная механическая деформация реализуется при прогибе центра диска до величины, не превышающей половины его толщины. Прогиб контролировался измерением разности давлений p по обе стороны диска. Напряжение σ в пленке рассчитывалось по формуле [A22]:

$$\sigma = \frac{3}{8}(3 + \nu)p\left(\frac{R}{h}\right)^2,$$

где $\nu=0.29$ - коэффициент Пуассона.

Приложенное к пленке механическое напряжение σ в результате магнитострикции приводит к смещению поля эффективной магнитной анизотропии $H_{//}$ на величину

$$\delta H_{//} = \frac{3 \lambda_{111}}{2 M_s} \sigma,$$

где $M_s = 190$ Гаусс намагниченность насыщения, λ_{111} - константа магнитострикции вдоль направления $\langle 111 \rangle$, σ принимается положительным в случае растяжения пленки.

Расчетная формула для определения λ_{111} имеет вид:

$$\lambda_{111} = \frac{\delta H_{//} M_s}{p} \left(\frac{h}{R}\right)^2 \frac{16}{9(3+\nu)} .$$

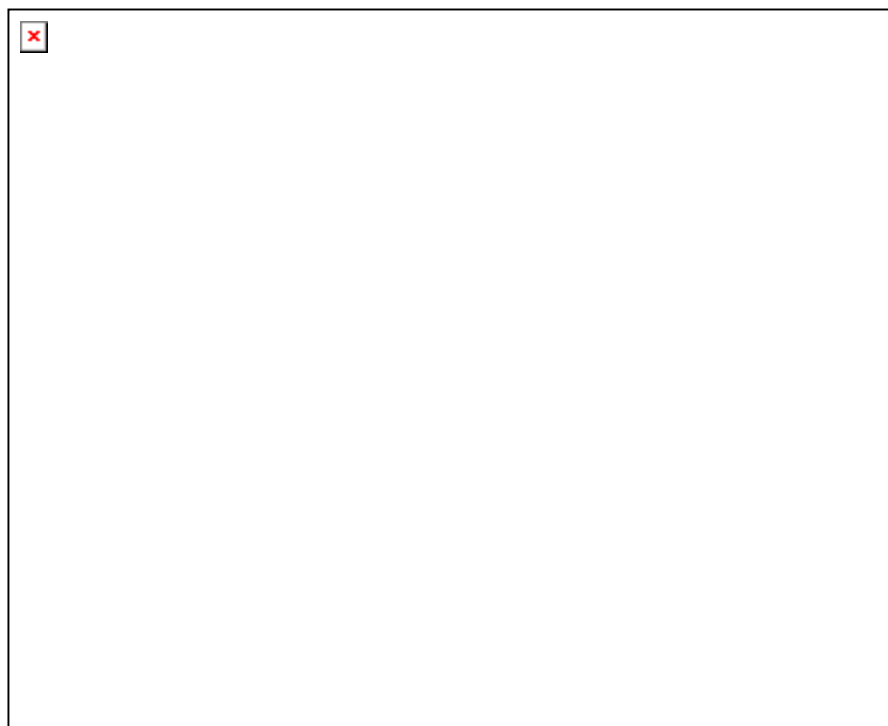


Рисунок 20. Зависимость восприимчивости $d\chi/dH_{//}$ от планарного магнитного поля $H_{//}$ для различных деформаций (а). Зависимость величины смещения поля эффективной магнитной анизотропии $\delta H_{//}$ от давления (б). 1, 2 – растяжение пленки ($\sigma > 0$); 4–7 – сжатие ($\sigma < 0$).

По смещению максимума $d\chi/dH_{//}$ в магнитном поле $\delta H_{//}$ (рисунок 20) определена константа магнитострикции феррит-гранатовой пленки $\lambda = -2.55 \cdot 10^{-6}$.

ВЫВОДЫ

В исследованных соединениях с нецентральными ионами существует многоминимумность потенциала кристаллического поля, которая проявляется в спектрах ЭПР.

Экспериментально установлено, что при низких температурах заселены уровни, расположенные у дна потенциальных минимумов, при высоких температурах происходит заселение возбужденных уровней, расположенных в околбарьерных и надбарьерных состояниях потенциальных минимумов, высота барьера потенциала кристаллического поля определяется из этих экспериментальных исследований.

Высота барьера характеризует природу ближайшей структуры комплекса с магнитным ионом, которая может подвергаться искажениям в зависимости от технологии роста соединения.

Впервые обнаружено, что упругие статические деформации в пленках манганитов приводят к экспериментальному проявлению поверхностной моды спектра спин–волнового резонанса.

В результате проведения научных исследований по теме диссертационной работы:

1. Изучена и решена проблема температурной трансформации спектров ЭПР нецентральных ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} с различным орбитально–решеточным взаимодействием в координационных соединениях с разной симметрией структуры (монокристаллы, порошки, полимеры и др.).

2. В соединениях с высокой симметрией структуры – в монокристаллах с ионами Cu^{2+} определен новый параметр (высота барьера потенциала кристаллического поля) аттестации соединений.

3. В соединениях с низкой симметрией структуры (порошки, полимеры и др.) определен новый параметр (высота барьера потенциала кристаллического поля) аттестации соединений. Эффект многоминимумного потенциала кристаллического поля в комплексах с магнитными центрами ионов Fe^{3+} в этих соединениях проявляется в спектрах ЭПР в результате того, что комплексы с ионом Fe^{3+} хаотически ориентированы, а энергетические уровни ионов Fe^{3+} в этих соединениях являются смешанными.

4. Ионы Fe^{3+} принадлежат одному центру в соединениях с низкой симметрией структуры. Общепринятое утверждение заключалось в том, что в элементарной ячейке таких соединений – 2 центра ионов Fe^{3+} . Особенности спектра ЭПР обусловлены проявлением многоминимумности потенциала кристаллического поля, это проявление заключается в перераспределении

интенсивностей низкотемпературного и высокотемпературного спектров ЭПР ионов Fe^{3+} .

5. Показано, что эффект многоминимумного потенциала кристаллического поля позволяет объяснить аномальную (обратную) температурную зависимость ширины линий спектра ЭПР ионов Fe^{3+} в соединениях с низкой симметрией структуры.

6. Проявление поверхностной моды в спектре спин-волнового резонанса в пленках манганитов происходит при упругой деформации пленки. Параметры этой моды не зависят от проводимости пленки. Впервые измерена константа магнитострикции поверхностного слоя пленки.

7. Метод измерения константы магнитострикции пленок на основе измерения низкочастотной магнитной восприимчивости при упругой деформации позволяет увеличить на порядок точность измерения константы магнитострикции по сравнению с ранее применяемыми методами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

A1. Bleany, B. The cupric ion a trigonal crystalline electric field / B. Bleany, K. D. Bowers // Proc. Phys. Soc. - 1952. - A65, №392. – P. 667-668.

A2. Дейген, М.Ф. Параэлектрический резонанс нецентральных ионов / М.Ф. Дейген, М.Д. Глинчук // УФН. - 1974. - Т. 114, вып. 2. - С. 185 -211.

A3. Вугмейстер, Б.Е. Кооперативные явления в кристаллах с нецентральными ионами – дипольное стекло и сегнетоэлектричество / Б.Е. Вугмейстер, М.Д. Глинчук // УФН. - 1985. - Т. 146, Вып. 3. - С. 459-491.

A4. Клява, Я.Г. ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел / Я.Г. Клява. – Рига: Зинатне. - 1988. - 320 с.

A5. Reynolds, R.W. Dynamic, intermediate, and Jahn-Teller effect in the EPR spectra of 2E orbital states / R.W. Reynolds, L.A. Boatner // Physical Review B. - 1975. - V. 12, №11. - P. 4735.

A6. Воротынов, А.М. Исследование эффекта Яна-Теллера ионов Cu^{2+} в ZnGa_2O_4 методом ЭПР / А.М. Воротынов, Г.А. Петраковский, К.А. Саблина и др. // ФТТ. - 2010. - Т. 52, вып. 11. - С. 2259 – 2262.

A7. Петраковский Г.А. Магнитные свойства монокристаллов людвицитов Cu_2MBO_5 ($\text{M}=\text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) / Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, Д. А. Великанов и др. // ФТТ, - 2009. – Т.51, Номер 10. – С. 1958-1954.

A8. Lee, K.P. Theory of Tunneling Assisted Electron Spin-Lattice Relaxation / K.P. Lee, D. Walsh / Canadian Journal of Physics. - 1971. - V. 49. - P. 1621 – 1629.

A9. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А. Абрагам, Б. Блини. - Москва: Мир, 1972. – Том 1 - 652 с.

A10. Opik, U. Studies of the Jahn – Teller effect. A survey of the static problem / U. Opik, M.H.L. Pryce // Proc. Roy. Soc. - 1957. - V. A238. - P. 425 – 447.

A11. O'Brien, M.C.M. The Jahn-Teller Effect – Fundamental and Implications for Physics and chemistry / M.C.M. O'Brien // Proc.Roy.Soc. -1964. - V. A281. - P. 323-327.

A12. Ham Frank S. Dynamic Jahn – Teller Effect in Paramagnetic Resonance Spectra / F. S. Ham // Phys. Rev. - 1965. – V. 138. - P. A1727 – A1740.

A13. Берсукер И.Б. Строение и свойства координационных соединений / И.Б. Берсукер / - Изд. «Химия», Ленинградское отделение. 1971. - 236 с.

A14. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений / И.Б. Берсукер / - Изд. «Химия», Ленинградское отделение. - 1976. - 349 с.

A15. С.Боровик-Романов, Е.Г.Рудашевский, Е.А.Туров, В.Г.Шавров. Магнитоупругие эффекты спонтанно нарушенной симметрии и мягкие моды при магнитных фазовых переходах. УФН, 1984, т.143, № 4, с.674-676.

A16. Ю.В.Гуляев, Ю.А.Кузавко, И.Н.Олейник, В.Г.Шавров. Новый тип поверхностных магнитоакустических волн, обусловленных пьезомагнетизмом. ЖЭТФ, 1984, т.87, № 2, с.674-676.

A17. Ю.В.Гуляев, И.Е.Дикштейн, В.Г.Шавров. Поверхностные магнитоакустические волны в магнитных кристаллах в области ориентационных фазовых переходов. УФН, 1997, т. 167, № 7, с. 735-750.

A18. A.I.Belyaeva, V.S.Kuleshov, V.I.Silaeв, N.V.Gapon, Some features of the spin-wave spectrum of CsMnF₃ and their manifestation in light absorption, Soviet Physics, ЖЭТФ, 34, 794 (1972);

A19. A.I.Belyaeva, S.V.Petrov, V.P. Yuriyev, Visual investigation of the domain structure of ferrimagnetic RbNiF₃, Sev. Phys. ЖЭТФ 52(6), 1140 (1980);

A20. Pushkarski, H. Quantum Theory of Spin Wave Resonance in Thin Ferro-magnetic Films. Part I. Spin Waves in Thin Films / H. Pushkarski // Acta Phys. Polonica A. - 1970. - V. 38. - P. 217 - 238.

A21. Pushkarski, H. Quantum Theory of Spin Wave Resonance in Thin Ferro-magnetic Films. Part I. Spin Waves Resonance Spectrum / H. Pushkarski // Acta Phys. Polonica A. - 1970. – V. 38. – P. 899 - 913.

A22. Тимошенко, С. П. Курс теории упругости / С.П. Тимошенко // Киев: Наукова думка, 1972. - 501 с.

A23. Сухоруков, Ю.П. Влияние изовалентного легирования пленок манганитов (La_{1-x}Pr_x)_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ (0<x<1) на оптические, магнитооптические и транспортные свойства вблизи перехода металл- изолятор / Ю.П. Сухоруков, Н.Н. Лошкарева, Е.А. Ганышина и др. // ФТТ. -2004. – Т. 46, Вып. 7. - С. 1203 - 1213.

A24. Zener, C. Interaction Between the d-Shells in the Transition Metals. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure / C. Zener // Phys. Rev. - 1951. – V. 82, №3. - P. 403 - 405.

A25. Mada, J. Measurements of magnetostriction constants of epitaxial garnet films by double – crystal x – ray diffraction / J. Mada, K.I. Yamaquhi // J. Appl. Phys. - 1982. - V. 53, №1. - P. 596 - 600.

A26. Jida, I.J. Magnetostriction constants of Rare Earth Iron Garnets / I.J. Jida // Phys. Soc. Jap. - 1967. - V. 22, №5. - P. 1201 - 1209.

A27. Callen, E.R. Magnetostriction in Cubic Neel Ferrimagnets with Application to YIG / E.R. Callen, A.E. Clerk, B. Desavage // Phys. Rev. - 1963. - V. 130, №5. - P. 1735 - 1740.

A28. Вела-Колейро, Г.П. Измерение константы магнитострикции феррит – гранатовых пленок методом ФМР / Г.П. Вела-Колейро // ПНИ. - 1979. - №9. - С. 97 - 100.

A29. Барьяхтар, Ф.Г. Метод изучения доменной структуры в феррит – гранатовых пленках / Ф.Г. Барьяхтар, А.О. Хребтов, А.И. Савуцкий // Препринт ДонФТИ АН УССР. Донецк. - 1986. - №1 (169). - 60 с.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Shapovalov, V.A. Dynamic Characteristic of Molecular Structure of Poly(ortho-methoxyaniline) with Magnetic Probes / V.A. Shapovalov, V.V. Shapovalov, M. Rafailovich at al. // The Journal Physical Chemistry C. - 2013. - V. 117. - P. 7830–7834.

2. Шаповалов, В.А. Эффект структурной неэквивалентности магнитных зондов в координационных соединениях 3d-переходных металлов / В.А. Шаповалов, А.С. Мазур, В.В. Штырхунова и др. // Вестник Новгородского государственного университета имени Ярослава Мудрого. Научно-теоретический и прикладной журнал - ISSN 2076-8052. -2013. -Т. 2, № 73. - С. 129-134.

3. Шаповалов, В.А. Исследование рельефа адиабатического потенциала в монокристаллах с ионами меди / В.А. Шаповалов, Е.С. Житлухина, К.В. Ламонова и др. // ФНТ. - 2014. - Т. 40, № 5. - С. 595-603,.

4. Shapovalov, V.A. Multiminimum potential of a crystal field in the monocrystal normal spinel $ZnAl_2O_4$, doped by Cu^{2+} ions. / V.A. Shapovalov, E.S. Zhitluhina, K.V. Lamonova at al. // Journal of Physics : Cond. Matter. - 2010. – V. 22. - P. 245504-245510.

5. Шаповалов, В.А. Проявление локальных деформаций кристалла $LiGa_5O_8$ в спектре ЭПР иона Cu^{2+} / В.А. Шаповалов, В.Н. Васюков, Г. Шимчак и др. // ФТВД. - 2000. - Т. 10, №2. - С. 37 – 42.

6. Васюков, В.Н. Особенности проявления эффекта Яна-Теллера в спектре ЭПР монокристалла $LiGa_5O_8:Cu^{2+}$ / В.Н. Васюков, В.В. Шаповалов, В.А. Шаповалов и др. // Радиоспектроскопия конденсированных сред (коллективная монография в двух частях). -Киев. -1998. -Часть 1. -С. 209.

7. Shapovalov, V.A. Jahn-Teller effect in copper-doped spinel group / V.A. Shapovalov, H. Szymczak, S. Piechota at al. // *Journal de Physique IV France*. - 1997. - V. 7. – P. 243 ÷ 244.
8. Shapovalov, V. Jahn-Teller effect in LiGa_5O_8 spinel / V. Shapovalov, H. Szymczak, V. Dyakonov at al. // *Molec. Phys. Rep.* - 1994. - №5. - P. 256-260.
9. Shapovalov, V.V. Plastic Deformation-Induced Orientation of Kaolinite Nanocrystals in Ultrahigh-Molecular Weight Polyethylene / V.V. Shapovalov, S.A. Schwarz, V.A. Shapovalov at al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* - 2007. - V. 468. - P. 245 – 256.
10. Shapovalov, V.V. Nanocrystals of montmorillonite in composites of ultrahigh-molecular weight polyethylene / V.V. Shapovalov, S.A. Schwarz, V. A. Shapovalov at al // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* -2004. -V. 388. -P. 201 - 206.
11. Vasyukov, V.N. Temperature-induced changes in the EPR spectrum of the magnetic center in kaolin / V.N. Vasyukov, V.V. Shapovalov, V.A. Shapovalov at al. // *J. Magn. Resonance*. - 2002. – V. 154. – P. 15 – 21.
12. Vasyukov, V.N. Temperature-induced change in the ESR spectrum of the Fe^{3+} ion in polyaniline / V.N. Vasyukov, V.P. Dyakonov, V.A. Shapovalov at al. // *Low Temp. Phys.* - 2000. – V. 26, №4. - P. 265-269.
13. Aksimentyeva, O.I. Metallic behavior of the conductivity in the polyaniline – poly-(methylmethacrylate) nanoscale blends. / O.I. Aksimentyeva, B.R. Tsizh, V.A. Shapovalov at al. // *Nanosystems. Nanomaterials. Nanotechnologies*. -2007. – V. 5, - №1. - P. 293-300.
14. Aksimentyeva, Olena. Percolation Phenomena and Electron Spin Resonance in Nanoscale Polyaniline – Polymethylmethacrylate Blends / Olena Aksimentyeva, Oksana Konopelnyk, Vladimir Shapovalov at al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* - 2007. - V. 468. - P. 309 – 316.
15. Vasyukov, V.N. Investigation of structure of Fe^{3+} magnetic center in polyparaphenylene / V.N. Vasyukov, V.A. Shapovalov, V.P. Dyakonov at al. // *International Journal of Quantum Chemistry*. - 2002. – V. 88, - №4. - P. 425 - 529.
16. Дьяконов, В.П. Механизм формирования спектра ЭПР иона Fe^{3+} в нитрозо- β -нафтоле / В.П. Дьяконов, В.Н. Васюков, В.А. Шаповалов и др.// *Физика и техника высоких давлений*. - 1998. -Т. 8, - №4. - С. 60-64.
17. Аксиментьева, Е. Особенности структуры комплекса железа (II) с нитрозо- β -нафтолом / Е. Аксиментьева, В. Шаповалов, В. Дьяконов и др.// *Журнал общей химии*. - 2000. – Т. 70, - №10. – С. 1680-1684.
18. Vasyukov, V.N. Temperature induced change in EPR spectrum of Fe^{3+} ion in the complex of iron with 2-hydroxy-1-nitrozonaphthalene / V.N. Vasyukov, V.V. Shapovalov, V.A. Shapovalov at al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* -2002. – V. 384. – P. 13-23.
19. Шаповалов, В.А. Магнитные центры с исходной высокой симметрией ближайшего окружения и высоким порядком симметрии структуры / В. А. Шаповалов // *ФТВД*. - 2009. – Т. 19, Вып. 2. – С. 103 – 109.
20. Shapovalov, V. Linear deformation effect on the SWR acoustic mode in the $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ manganite film / V. Shapovalov, V. Dyakonov, P.

Aleshkevych et al. // *Physica Status Solidi (b)*. - 2007. - V. 244, №1. - P. 347 – 351.

21. Dyakonov, V. Ferromagnetic resonance in $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_3$ films / V. Dyakonov, V. Shapovalov, E. Zubov et al. // *J. Applied Physics*. - 2003. - V. 93, №4. - P. 2100-2106.

22. Dyakonov, V. FMR in the $\text{La}_{0.63}\text{Ca}_{0.27}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ film / V. Dyakonov, V. Shapovalov, E. Zubov et al. // *Phys. Stat. Solidi A*. - 2003. - V. 196 (1). - P. 90-92

23. Довгий, В.Т. Особенности образования и существования решеток ЦМД / В.Т. Довгий, В.А. Шаповалов // *Микроэлектроника*. - 1980. - Т. 9, В. 3. - С. 279 – 282.

24. Dyakonov, V. Spin-wave resonance in the $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{3-\delta}$ film / V. Dyakonov, A. Prohorov, V. Shapovalov et al. // *Phys. Lett.* - 2000. - V. A 268. - P. 202 – 207.

25. Dyakonov, V. P. Surface and bulk spin-wave resonances in $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_3$ / V.P. Dyakonov, A. Prokhorov, V. Shapovalov et al. // *Phys.:Condens. Matter*. - 2001. - V. 13. - P. 4049-4064.

26. Довгий, В.Т. Влияние анизотропии эпитаксиальных феррит-гранатовых систем на доменную структуру в планарном магнитном поле / В.Т. Довгий, Е. Ф. Ходосов, В. А. Шаповалов // *УФЖ*. - 1981. – Т. 26, №3. – С. 1821 – 1825.

27. Шаповалов, В.А. Спин – волновой резонанс и его поверхностная мода в плёнке манганита / В.А. Шаповалов // *ФТВД*. - 2010. - Т. 20, Вып. 1. - С. 56 – 62.

28. Шаповалов, В.А. Одноосная магнитная анизотропия пленок эпитаксиальных феррит – гранатовых систем при высоких давлениях / Ю.И. Горобец, В.Т. Довгий, В.А. Шаповалов и др. // *ФТТ*. - 1982. - Т. 24, Вып. 5. - С. 1573 – 1574.

29. Шаповалов, В.А. Магнитные неоднородности доменных структур в квазипланарном магнитном поле / В.А. Шаповалов, А.А. Калкин // *УФЖ*. - 1986. - Т. 31, №3. - С. 400 – 401.

30. Шаповалов, В.А. О неоднородных процессах зарождения доменных структур феррит-гранатовых пленок / В.А. Шаповалов, А.А. Калкин // *Микроэлектроника*. - 1986. - Т. 15, В. 6. - С. 558 – 560.

31. Барьяхтар В.Г. Доменная структура и магнитные свойства пленок эпитаксиальных феррит-гранатовых систем при воздействии отжига и высоких давлений / В.Г. Барьяхтар, В.Т. Довгий, В.А. Шаповалов и др. // *ФТТ*. - 1983. - Т. 25, Вып. 5. - С. 1415 – 1422.

32. Гришин А.М. Измерение константы магнитострикции феррит-гранатовых пленок методом низкочастотной восприимчивости / А.М. Гришин, В.Ф. Дроботько, В.А. Шаповалов и др. // *ЖТФ*. - 1989. – Т. 59, Вып. 8. – С. 97 – 100.

33. Гришин А. М. Индуктивно-частотный способ измерения константы магнитострикции тонких магнитных пленок с цилиндрическими доменами /

А. М. Гришин, В. Ф. Дроботько, В.А. Шаповалов и др.// А. с. №1501158 (СССР). Опубликовано в Б. И. -1989. -№30.

34. Галкин А. А. Способ регулирования магнитных параметров эпитаксиальных феррит-гранатовых пленок / А. А. Галкин, В. А. Шаповалов, В. Т. Довгий и др. // А. с. №1069002 (СССР). Опубликовано в Б. И. -1984. - №3.

35. Барьяхтар В. Г. Способ контроля неоднородностей тонких магнитных пленок с цилиндрическими магнитными доменами / В. Г. Барьяхтар, В. А. Шаповалов, В.Т. Довгий // Авт. свидетельство №675451 (СССР) опубликовано в бюл. “Откр., изобрет., пром. обр., тов. знаки”. -1979. -№27.

36. Шаповалов, В.А. Устройство для измерения константы магнитострикции тонких магнитных пленок. / В.А. Шаповалов, А.М. Гришин, В.Ф. Дроботько и др. // А. с. №1659930 (СССР). Опубликовано в Б. И. -1989. -№3.

37. Шаповалов, В.А. Устройство для магнитооптического измерения параметров носителей информации с цилиндрическими магнитными доменами / В.А. Шаповалов, В.Т. Довгий, Г.И. Сиренко // А. с. №991506 (СССР). Опубликовано в Б. И. – 1983. - №3.

38. Shapovalov, V. Jahn-Teller effect in LiGa_5O_8 spinels doped with Cu^{2+} ions / V. A. Shapovalov, H. Szymczak, S. Piechota at al.// International Conference on magnetism (Warsaw, Poland, 22-26 August 1994). Abstracts. – P.607.

39. Shapovalov, V. Jahn-Teller effect in LiGa_5O_8 spinel / V. Shapovalov, H. Szymczak, S. Piechota at al.// XV Conference on Radio and Microwave Spectroscopy RAMIS'93 (Poznan, Poland, 26-30 April 1993). Abstracts.

40. Shapovalov, V. A. Jahn-Teller effect in copper-doped spinel group / V. A. Shapovalov, H. Szymczak, S. Piechota at al.// 7th International Conference on ferrites (Bordeaux, France, 3-6 September 1996). Abstracts. -P.114.

41. Shapovalov V. A. EPR MAGNETIC CENTERS IN $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ SINGLE CRYSTALS / Vladimir A. Shapovalov, Henric Szymczak, Mieczyslaw Borowiec at al.//1st ASIA – PACIFIC EPR/ESR SYMPOSIUM (Hong Kong, 20-24 January 1997). Abstracts.

42. Vasyukov, V. N. Peculiarities of manifestation of the Jahn-Teller effect of EPR spectrum of $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cu}^{2+}$ crystal. / V. N. Vasyukov, V. V. Shapovalov, V. A. Shapovalov at al // International symposium: Radiospectroscopy of condensed materials. 17-18 June 1998. Abstracts. Kiev: NAN Ukraine -1998. - P.7.

43. Shapovalov, V. V. Observation of the Jahn-Teller temperature dependence of the integral intensity of EPR spectrum of $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cu}^{2+}$ / V. V. Shapovalov, V. Dyakonov, V. A. Shapovalov at al // Abstracts of the First Regional Conference on Magnetic and Superconducting Materials (MSM-99). Sharif University of Technology -Teheran, Iran. (27-30 September, 1999). -P.114.

44. Shapovalov V. V. EPR MAGNETIC CENTERS IN $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

SINGLE CRYSTALS / V. A. Shapovalov, H. Szymczak, M. Borowiec at al.// Abstracts of the First Regional Conference on Magnetic and Superconducting Materials (MSM-99). Sharif University of Technology -Teheran, Iran. (27-30 September, 1999). - P.114.

45. Aleshkevych P. FERROMAGNETIC AND SPIN – WAVE RESONANCES IN THE $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_3$ FILM / P. Aleshkevych, V. Dyakonov, V. Shapovalov at al. / Abstracts. 8th Magnetic Materials and Applications Conference. 7-10 June 2000. - Kyiv. Ukraine. - P. 59.

46. Vasyukov V. N. Temperature change in EPR spectrum of Fe^{3+} ion in the complex of iron with 2-hydroxy-1-nitrozonaphthalene / V. N. Vasyukov, V. A. Shapovalov, V. Dyakonov at al // 3-rd International Conference “ Electronic Processes in Organic Materials” (Kharkiv, Ukraine, May 22-28, 2000. Науковий світ). Abstract. -P. 31.

47. Vasyukov, V. Investigation of structure of Fe^{3+} magnetic center in polyparaphenylen. / V. Vasyukov, V. Shapovalov, A. Dmitruk at al // Fock School on Quantum and Computational Chemistry. 21-25 May, 2001. Novgorod. -P. 39-40.

48. Vasyukov V. N. Temperature change in EPR spectrum of Fe^{3+} ion in the complex of iron with 2-hydroxy-1-nitrozonaphthalene / V. N. Vasyukov, V. A. Shapovalov, V. Dyakonov at al // 4-th International Conference “ Electronic Processes in Organic Materials” (Lviv, Ukraine, June 3-8, 2002). Abstract. -P. 24-25.

49. Aksimentyeva, O. I. Peculiarities of the structure and magnetic properties of the complex of iron with 2-hydroxy-1-nitrozonaphthalene / O. I. Aksimentyeva, V. P. Dyakonov, V. A. Shapovalov at al // VIII International Conference on Crystal Chemistry of intermetallic compounds. Abstract. (Lviv, Ukraine, September 25-28, 2002) -P.141.

50. Shapovalov, V. V. Nanocrystals of kaolinite and montmorillonite in composites of ultrahigh-molecular weight polyethylene / V. V. Shapovalov, S. A. Schwarz, V. A. Shapovalov at al // 5-th International Conference Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-5). Abstracts. –P. 120-121. May 24 – 29, 2004. Kyiv. Ukraine.

51. Shapovalov, V.V. Nanocrystals of kaolinite and montmorillonite in composites of ultrahigh-molecular weight polyethylene / V. V. Shapovalov, S. A. Schwarz, V. A. Shapovalov at al // 6-th International Conference Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON'04). Abstracts. –P. 25. July 6-9, 2004. Cracow, Poland.

52. Shapovalov, V. V. Nanocomposites of ultrahigh-molecular weight polyethylene with kaolinite crystals / V. V. Shapovalov, S. A. Schwarz, V. A. Shapovalov at al // 6-th International Conference Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-6). Abstracts. –P. 153-154. September 25 – 29, 2006. Kyiv. Ukraine.

АННОТАЦИЯ

Шаповалов В.А. Магниторезонансные свойства соединений с нецентральными ионами группы железа, обусловленные упругими деформациями. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. – Государственное учреждение “Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина”, Донецк, 2017.

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию температурной трансформации спектров ЭПР нецентральных ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} с различным орбитально-решеточным взаимодействием в координационных соединениях и установлению особенностей поведения поверхностных мод спектров СВР в манганитовых пленках, возникающих при упругих деформациях в диапазоне температур 4.2 – 300 К.

Показано, что в исследованных соединениях с различной симметрией существуют многоминимумность потенциала кристаллического поля и соответствующее количество магнитно-неэквивалентных положений ионов, которые проявляются в спектрах ЭПР.

В случае соединений с высокой симметрией в монокристаллах с ионами Cu^{2+} - эффект многоминимумного потенциала кристаллического поля проявляется в спектрах ЭПР от переходов $\pm 1/2$ в результате ориентационного усреднения искаженных комплексов с ионами Cu^{2+} . В случае соединений с низкой симметрией с ионами Fe^{3+} эффект многоминимумного потенциала кристаллического поля проявляется в спектрах ЭПР в результате ориентационного усреднения хаотически ориентированных комплексов с ионами Fe^{3+} .

Показано, что ионы Fe^{3+} принадлежат одному центру, а особенности их спектра ЭПР обусловлены проявлением многоминимумности потенциала. Это проявление заключается в перераспределении интенсивности линии низкосимметричного низкотемпературного спектра ЭПР в интенсивность линии высокосимметричного высокотемпературного спектра ЭПР ионов Fe^{3+} . Такое перераспределение определяется высотой барьера потенциала кристаллического поля $E_0 \cong kT$, величина которого зависит от вида матрицы соединения. Высота барьера потенциала кристаллического поля определяется из экспериментальных исследований температурных зависимостей спектров ЭПР.

Показано, что эффект многоминимумного потенциала позволяет объяснить аномальную (обратную) температурную зависимость интенсивности и ширины линий спектра ЭПР ионов Fe^{3+} в соединениях: полиортотоксанилина; композитах сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нанокристаллами каолинита и монтмориллонита; полианилине; поли-пара-фенилене и натриевой соли.

Впервые обнаружена поверхностная мода в спектре спин-волнового резонанса в пленках манганитов. Показано, что изгибная деформация пленки

приводит к многократному увеличению интенсивности поверхностной моды в поверхностном слое. На основе проведенных экспериментов рассчитана магнитострикция поверхностного слоя и показано, что она существенно больше магнитострикции объемного слоя.

Впервые предложен метод определения константы магнитострикции пленок на основе измерения низкочастотной магнитной восприимчивости при осевом давлении. Метод позволяет увеличить на порядок точность константы магнитострикции по сравнению с ранее применяемыми методами.

Ключевые слова: ЭПР, ФМР, СВР, резонансное магнитное поле, спиновый гамильтониан, радиоспектрометр, температура Кюри, константа магнитострикции, низкотемпературный спектр ЭПР, высокотемпературный спектр ЭПР, кристаллографическая симметрия, деформация.

ABSTRACT

Shapovalov V.A. Elastic deformation-determined magnetic resonance properties of the compounds with acentral ions of the iron group. – Manuscript.

Thesis for a Doctor's degree in Physics and Mathematics in specialty 01.04.07 – condensed matter physics. – Public Institution “Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin”, Donetsk, 2017.

The thesis is related to the experimental study of the thermal transformation of the EPR spectra of acentric ions Cu^{2+} and Fe^{3+} with the different orbital-lattice interaction in coordination compounds and to establishing the behavior features of the surface modes of SWR spectra in manganite films that appear in the course of the elastic deformations within the temperature range of 4.2 – 300 K.

It has been demonstrated that there exist multiple minima of the crystal field potential and the related number of the magnetically non-equivalent positions of the ions that are revealed in the EPR spectra of the tested compounds of different symmetry.

In the case of the high-symmetry compounds (single crystals with the Cu^{2+} ions), the effect of the multiple-minima potential of the crystal field is found in the EPR spectra of the $\pm 1/2$ transitions as a result of orientation averaging of the distorted complexes with the Cu^{2+} ions. In the case of low-symmetry compounds with the Fe^{3+} ions, the effect of the multiple-minima potential of the crystal field is found in the EPR spectra as a result of orientation averaging of chaotically oriented complexes with the Fe^{3+} ions.

It has been shown that the Fe^{3+} ions are associated with the one center and the features of their EPR spectrum are determined by the revealed multiple-minima potential. This effect consists in redistribution of the intensity of the line of the low-symmetry low-temperature EPR spectrum to the line of high-symmetry high-temperature EPR spectra of the Fe^{3+} ions. The redistribution is controlled by the height of the potential barrier of the crystal field $E_0 \cong kT$ that is determined by the

type of the compound matrix. The height of the potential barrier of the crystal field is evaluated by the experimental tests of the temperature dependences of the EPR spectra.

It has been demonstrated that the effect of the multiple-minima potential allows explanation of an anomalous (inverse) temperature dependence of the intensity and the width of the EPR spectra of the Fe^{3+} ions in the following compounds: polyorthomethoxyaniline; composites of ultra-high molecular polyethylene with the nanocrystals of kaolinite and montmorillonite; polyaniline; poly-para-phenylene and the sodium salt.

For the first time, a surface mode has been found in the spin-wave resonance spectrum in the manganite films. It has been shown that the bending deformation of the film results in a many-fold increase in the intensity of the surface mode in the surface layer. On the basis of the experiments performed, the magnetostriction of the surface layer has been calculated. It has been established that it is much higher of the magnetostriction of a volume layer.

For the first time, the method for the measurement of the magnetostriction constant in the films has been developed, that is based on the registration of the low-frequency magnetic susceptibility under the axial pressure. The method allows increase of the accuracy of the magnetostriction constant measurement by order as compared to the methods used before.

Key words: EPR, FMR, SWR, resonance magnetic field, spin Hamiltonian, microwave spectrometer, Curie temperature, magnetostriction constant, low-temperature EPR spectrum, high-temperature EPR spectrum, crystallographic symmetry, deformation.