

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной деятельности
Крымского федерального университета
им. В.И.Вернадского



Д.дн. профессор Н.А. Симченко

18.05.2017.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Шаповалова Владимира Антоновича «**Магниторезонансные свойства соединений с нецентральными ионами группы железа, обусловленные упругими деформациями**», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа В.А.Шаповалова посвящена исследованию магниторезонансных свойств соединений с нецентральными ионами группы железа при различного типа упругих деформациях. Работа представляет собой комплексное исследование, включающее в себя как синтез модельных образцов, так и их экспериментальное исследование, а также теоретическую интерпретацию полученных результатов.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что статические и динамические упругие деформации комплексов с магнитными ионами приводят к тому, что потенциал кристаллического поля, 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. Исследования ферромагнитного резонанса при упругих деформациях позволяют изучать свойства и магнитострикцию магнитных пленок и их поверхностных слоев. В работе проводились 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

Вх.№ 44
19.06.2017.

соединениях с различной симметрией структуры и с многоминимумностью потенциала кристаллического поля, вызванной упругими деформациями

Диссертационная работа В.А.Шаповалова имеет структуру, соответствующую рекомендациям ВАК Российской Федерации, и состоит из Введения, четырех оригинальных глав, заключения и списка использованных источников из 179 библиографических наименований. Работа изложена на 304 страницах основного машинописного текста. Диссертация содержит 99 иллюстраций и 7 таблиц.

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, аргументирована научная новизна исследований, раскрыты их научная и практическая ценность, представлены выносимые на защиту положения, приведен список конференций, на которых докладывались результаты работы.

В первой главе 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. Обсуждена методика измерений спектров ЭПР и ФМР при температурах $T = 4.2 - 300$ К и упругих деформациях на ЭПР-спектрометре трехсанитметрового диапазона.

Вторая глава посвящена результатам исследований, целью которых было обнаружение проявления **эффекта многоминимумного потенциала** в спектрах ЭПР в соединениях с высокой симметрией структуры – монокристаллах. Результаты исследований свидетельствуют, что температурное изменение спектра ЭПР определяется тем, что при низких температурах упругие деформации комплексов (магнитный ион – окружение) являются статическими. Низкосимметричные компоненты кристаллического поля максимальны. 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. 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+} . 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 $kT \geq E_0$, спектр становится изотропным.

В третьей главе 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, полианилин, полипарафенилен) и в композитах сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нанокристаллами каолинита и монтмориллонита. Температурная эволюция спектров ЭПР ионов Fe^{3+} в полимерных, металлоорганических и нанокристаллических структурах изучена в интервале температур $T = 4.2 \div 300$ К. 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 $E_0 \approx kT$, величина которого зависит от вида матрицы. Интенсивность спектра ЭПР $J = J_0 \cdot \exp(E_0/kT)$. Высота барьера между потенциальными ямами многоминимумного потенциала кристаллического поля натриевой соли $E_0 \approx 4\text{cm}^{-1}$, поэтому линии спектра имеют хорошее температурное разрешение.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований магнитных и резонансных свойств феррит-гранатовых и мanganитовых пленок при упругих деформациях. Спектр спин-волнового резонанса (СВР) в тонкой монокристаллической пленке мanganита $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ исследован в интервале температур 4.2 - 300К в магнитном поле от параллельной до перпендикулярной ориентации к плоскости пленки. Влияние линейных деформаций на спин-волновой резонанс исследовано в эпитаксиальных пленках мanganита $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, выращенных на подложках LiNbO_3 (LNO), LaAlO_3 (LAO) и SrTiO_3 (STO), имеющих разные параметры решетки.

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в диссертации.

Научная ценность диссертационной работы заключается в том, что автором показаны уникальные возможности ЭПР-спектроскопии как информативного метода для исследования магниторезонансных свойств массивных, тонкопленочных и наноразмерных материалов. Впервые для нанокомпозитов показана возможность определения ориентирования нанокристаллов в полимерной матрице методом ЭПР-спектроскопии.

Практическая ценность полученных результатов определяется 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. 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, 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.

Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертационного исследования определяется большим количеством экспериментов с использованием современных магнито-резонансных методов. 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.

Результаты диссертационной работы можно рекомендовать для использования в научных и учебных организациях, в которых ведутся исследования по сходной тематике: в Институте физики металлов УрО РАН, Московском государственном университете им. М.В.Ломоносова, Крымском федеральном университете им В.И.Вернадского, Институте радиоэлектроники ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН, Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе, Институте физики им. Л.В.Киренского СО РАН, а также других вузах и научно-исследовательских институтах страны.

По диссертации имеется одно замечание

Нельзя ли интерпретировать наблюдаемую автором многоминимумность потенциала кристаллического поля как тенденцию системы к реализации каскада фазовых переходов? В диссертации этот вопрос не обсуждается, хотя, как нам кажется, этот вопрос достаточно интересен.

Сделанное замечание не носит принципиального характера, и не может повлиять на общую положительную оценку диссертационной работы и является скорее, пожеланием к дальнейшим исследованиям.

Результаты работы полностью и своевременно опубликованы в рецензируемых научных журналах, прошли апробацию в форме докладов и обсуждений на международных конференциях и семинарах. Автореферат правильно и полностью отражает содержание диссертации. Все изложенное выше позволяет сделать вывод о том, что диссертационная работа «Магниторезонансные свойства соединений с нецентральными ионами группы железа, обусловленные упругими деформациями» соответствует требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к докторским диссертациям по специальности 01.04.07 – физика конденсированного

состояния, а ее автор **Шаповалов Владимир Антонович** заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании семинара кафедры теоретической физики и физики твердого тела Физико-технического института Крымского федерального университета им. В.И Вернадского 16 мая 2017 г., протокол №10.

Председатель семинара,
заведующий кафедрой теоретической
физики и физики твердого тела,
д.ф.-м.н., профессор



Фридман Юрий Анатольевич

Секретарь семинара
к.ф.-м.н., доцент



Космачев Олег Александрович