

Отзыв**официального оппонента на диссертационную работу****Шаповалова Владимира Антоновича****на тему: «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»****Актуальность темы исследования**

Диссертационная работа Шаповалова В. А. посвящена экспериментальному исследованию влияния упругих деформаций на магниторезонансные свойства конденсированных сред с нецентральными ионами группы железа. Она направлена на решение важной и актуальной проблемы физики конденсированного состояния, связанной с изучением распределения магнитных ионов в элементарной ячейке кристалла и определением формы потенциала кристаллического поля, в том числе обнаружению и выявлению причин проявления его многомнимности.

Оценка результатов исследования, сформулированных в диссертации

В качестве объектов исследования особенностей трансформации магниторезонансных свойств при изменении температуры и упругой деформации различной природы выбраны координационные соединения с разной симметрией кристаллической структуры с нецентральными ионами группы железа. Среди них полимерные и металлоорганические структуры и нанокомпозиты: полиортотоксанилин с магнитными зондами железа; монокристаллы литий-галлиевой и цинк-алюминиевой шпинелей; композиты сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нанокристаллами каолинита и монтмориллонита; полианилин, допированный $K_3Fe(CN)_6$; поли-пара-фенилен, допированный хлоридом железа; натриевая соль $Na[FeO_6(C_{10}H_8N)_3]$ и другие. Для исследования изменения свойств образцов при упругих деформациях привлечены методы магнитного резонанса, позволяющие изучать локальные искажения кристаллической структуры, координацию магнитных ионов и их неэквивалентные позиции в элементарной ячейке кристалла.

Одним из наиболее ярких экспериментальных проявлений эффекта многомнимности потенциала кристаллического поля является наблюдение температурной трансформации спектров ЭПР нецентральных ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} - перекачки

интенсивности линии низкотемпературного спектра ЭПР в интенсивность линии высокотемпературного спектра ЭПР.

Исследование этого явления дало возможность автору решить поставленные в работе задачи и предложить новый параметр аттестации образцов, определяемый из экспериментальных исследований температурных зависимостей спектров ЭПР, - высоту барьера потенциала кристаллического поля в месте нахождения магнитного иона для координационных соединений с различной симметрией структуры.

Среди основных результатов диссертационной работы Шаповалова В. А., следует отметить следующие:

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

- На примере иона Fe^{3+} , допированного в монокристалле $Bi_{12}GeO_{20}$, показано, что в случае кубической симметрии кристаллического поля многоминимумность потенциала кристаллического поля отсутствует. В случае ян-теллеровского центра с ионом Bi^{3+} в этом же монокристалле многоминимумность проявляется, что связывается с понижением локальной симметрии кристаллического поля.

- 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 области низких температур показали, что он представляет собой суперпозицию низкотемпературного (НТ) с $g \cong 4$ фактором спектроскопического расщепления и высокотемпературного (ВТ) с $g \cong 2$ спектров. Процесс перехода от НТ-спектра к ВТ-спектру сопровождается перераспределением интенсивности линий. Эти особенности центров с многоминимумным потенциалом представлены суперпозицией вкладов над- и подбарьерных состояний. Подбарьерные состояния проявляются в виде спектра ЭПР с $g \cong 4$ с максимальной интенсивностью при низких (гелиевых) температурах. Надбарьерные состояния заселяются при увеличении температуры и проявляются в виде резонансной линии с $g \cong 2$. Переход от НТ- к ВТ- спектру происходит при температуре T_{loc} , соответствующей высоте барьера потенциала кристаллического поля $E_0 \cong kT$. Обнаруженные температурные зависимости спектра ЭПР характерны для ян-теллеровских систем, обладающих многоминимумным потенциалом кристаллического поля.

- Показано, что температурные переходы в спектрах ЭПР ионов Fe^{3+} происходят вследствие температурного распределения центров по состояниям с различным значением низкосимметричной компоненты кристаллического поля, что является проявлением эффекта многоминимумного потенциала кристаллического поля.

- 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.

- 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. Проведена идентификация максимумов с соответствующими переходами.

- В пленках манганитов обнаружены поверхностные спиновые волны, обусловленные существованием асимметричных граничных условий на их поверхностях. Данные согласуются с моделью поверхностной неоднородности в теории Пушкарского, в которой поле поверхностной анизотропии воздействует на поверхностные спины.

- Разработан способ контроля локальных магнитных неоднородностей пленок. Предложено регулирование магнитных параметров эпитаксиальной феррит-гранатовой пленки с помощью механических деформаций в плоскости пленки всесторонним радиальным давлением. Предложен неразрушающий метод измерения констант магнитострикции на основе измерения низкочастотной магнитной восприимчивости при осевом давлении.

Достоинством диссертационной работы является полнота проведенного исследования, охватывающего широкий ряд материалов, содержащих магнитные ионы Fe^{3+} и представляющих интерес с точки зрения практического применения. Автором разработана методика исследования многоминимумности потенциала кристаллического поля методом ЭПР-спектроскопии в соединениях с различными типами симметрий. Разработаны новые экспериментальные устройства, позволяющие создавать различного типа деформации в структуре пленка-подложка и проводить измерения ЭПР и ФМР образцов, находящихся в механически напряженном состоянии, при низких температурах. Изучение упругих деформаций в магнитных пленках позволило автору предложить метод измерения константы магнитострикции на основе измерения низкочастотной магнитной восприимчивости,

позволяющий увеличить точность ее определения по сравнению с ранее применяемыми методами.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением резонансных методов, апробированных для изучения изменения свойств массивных, тонкопленочных и наноразмерных материалов при упругих деформациях, обоснованным выбором моделей для интерпретации экспериментальных результатов, а также согласием результатов работы с результатами других авторов.

Практическая значимость работы определяется тем, что исследование координационных соединений с различной симметрией структуры и с многоминимумным потенциалом кристаллического поля, проявляемым в спектрах ЭПР, позволило автору определить высоту барьера потенциала кристаллического поля и на основании полученных результатов показать возможность построения новых неразрушающих методов аттестации материалов. Автором разработаны новые экспериментальные устройства для создания различного типа деформации в исследуемых системах, позволяющие проводить измерения с помощью магнитного резонанса в области низких температур. Практическая значимость полученных результатов приумножается также тем, что исследуемые в диссертации соединения с ионами группы железа важны для практических применений.

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают вклад автора в опубликованные работы.

По результатам исследований, изложенных в диссертационной работе Шаповалова В. А., опубликованы 32 научные статьи, 5 авторских свидетельств. Основные положения работы и отдельные результаты докладывались на научных конференциях.

Замечания по диссертационной работе

1. В исследованиях не полностью нашел отражение вопрос связи параметров структуры ближайшего окружения магнитного иона с высотой барьера кристаллического поля. Это позволило бы определять оптимальный вариант применения соединений одного состава, но с разной высотой барьера потенциала кристаллического поля.

2. Нуждается в дальнейшей проработке вопрос по определению магнитострикции поверхностных слоев пленки: поверхностного слоя, примыкающего к объему пленки, и поверхностного слоя пленки, являющегося границей материала.

3. В диссертации не описана технология синтеза некоторых исследуемых соединений, что затрудняет анализ полученных результатов.

Отмеченные недостатки снижают качество исследования, но они не влияют на главные практические и теоретические результаты диссертации.

Общий вывод

Анализ диссертации Шаповалова В. А. на тему: «Магниторезонансные свойства соединений с нецентральными ионами группы железа, обусловленные упругими деформациями» позволяет сделать заключение, что работа является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором на высоком уровне и с практической значимостью полученных результатов. Работа обладает четкой структурой, обусловленной целью и раскрывающими ее задачами, в заключении приведены обоснованные выводы.

Считаю, что диссертация Шаповалова В. А. на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной научной задачи, связанной с исследованием магниторезонансных свойств соединений с нецентральными ионами группы железа при упругих деформациях. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. Профиль диссертации соответствует формуле специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния», а сама работа по научному уровню, значению и достоверности новых результатов удовлетворяет требованиям ВАК при Министерстве образования и науки ДНР, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор Владимир Антонович Шаповалов заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по указанной выше специальности.

Официальный оппонент:

главный научный сотрудник
Института физики им. Л.В. Киренского
Федерального исследовательского центра
«Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук»,
доктор физ.-мат. наук (01.04.07, 01.04.11),
профессор
660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 38
Телефон: (391)243-26-35
E-mail: gap@iph.krasn.ru

Г.М.М.

Петраковский Герман Антонович

