

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу

ГОРБОВАНОВА АЛЕКСАНДРА ИВАНОВИЧА

**«ЯМР и эффекты промежуточной валентности в примесных ферри- и ферромагнетиках на основе тройных соединений со структурой граната и шпинели»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-

математических наук по специальности

01.04.11 – физика магнитных явлений

Диссертация Горбованова А.И. посвящена экспериментальному исследованию эффектов промежуточной валентности в железо-иттриевом гранате (ЖИГ), легированного кремнием ( $Y_3Fe_5O_{12}$ : Si), и халькогенидных шпинелях хрома (ХШХ), легированных сурьмой ( $CuCr_2O_4$ : Sb), методом ЯМР спектроскопии. Проблема промежуточной валентности 3d-элементов представляет значительный научный интерес, поскольку эффекты, связанные с ней часто наблюдаются в различных легированных магнитоупорядоченных материалах и во многом определяют их магнитные свойства. Кроме того, данная тематика находится в русле современного направления создания новых функциональных магнитных материалов с заранее заданными свойствами с использованием контролируемого легирования. Т.о., тема диссертационной работы Горбованова А.И., безусловно, является актуальной. Выполнена работа в Таврическом Национальном Университете им. В.И. Вернадского, в котором накоплен большой опыт использования методов магнитного резонанса в исследованиях магнитоупорядоченных материалов.

Диссертационная работа Горбованова А.И. состоит из введения и четырех глав, содержит 125 страниц, включая 35 рисунков и 4 таблицы.

В первой главе приведен обзор физических свойств феррит-гранатов и халькогенидных шпинелей хрома. Особое внимание уделяется связи кристаллической структуры и магнитных свойств. Кроме того, дается краткий обзор особенностей применения ЯМР в магнитоупорядоченных веществах. Рассматриваются вопросы, связанные с многоквантовыми эффектами в формировании спинового эха.

Во второй главе приведены результаты оригинальных экспериментальных исследований ЯМР спектров, а также спин-спиновой и

спин-решеточной релаксации ядер  $^{57}\text{Fe}$  в эпитаксиальных пленках ЖИГ, легированных кремнием. Обнаружено существование двух характерных времен релаксации, как поперечной, так и продольной в диапазоне легирования кремнием 1.5 - 3.7 %. Для объяснения полученных результатов автором разработана интересная феноменологическая модель макроскопических областей («макромолекул») вблизи примесных ионов  $\text{Si}^{4+}$ , содержащих ионы железа в промежуточной валентности и участвующих во «внутримолекулярном» обмене  $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ .

В третьей главе представлены результаты ЯМР исследования ядер  $^{53}\text{Cr}$  в ферромагнитной шпинели  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ , легированной Sb. Проведена успешная аппроксимация полученных экспериментальных спектров теоретической формой линии с учетом магнитной анизотропии и квадрупольных взаимодействий. Автором впервые обнаружены дополнительные линии на спектре ЯМР  $^{53}\text{Cr}$  в нелегированном (~33 МГц) и легированном Sb (~41.5 МГц) соединении  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ . Полученные результаты проанализированы в рамках модели катионного распределения в  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ : Sb.

В четвертой главе на примере сигналов спинового эха квадрупольных ядер меди в  $\text{CuCr}_2\text{S}_4$ : Sb детально рассмотрены вопросы формирования многоквантового спинового эха при 2- и 3-импульсном возбуждении. Используя метод оператора матрицы плотности, вычислены моменты возникновения всех возможных типов многоквантовых сигналов спинового эха. Более того, автору удалось наблюдать все рассчитанные типы сигналов экспериментально – в работе приведены соответствующие осциллограммы, демонстрирующие отличное согласие с теорией. На мой взгляд, это наиболее сильная глава в данной диссертационной работе.

#### Замечания по диссертационной работе:

1. В работе отсутствует глава «Методика эксперимента», хотя в каждой экспериментальной главе есть 1-2 фразы на эту тему. Для любого специалиста в области экспериментальной ЯМР-спектроскопии твердого тела, знакомящегося с данной работой, было бы интересно узнать в деталях особенности проведения эксперимента (спектрометры, криостаты, датчики и т.п.). В частности, представляет интерес организация ЯМР эксперимента на пленочных образцах ЖИГ, где концентрация ядер невелика.
2. В работе достаточно подробно рассматривается феноменологическая модель макроскопических областей («макромолекул») вблизи примесных

ионов  $\text{Si}^{4+}$  в  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}:\text{Si}$ . На мой взгляд, эта модель недостаточно экспериментально обоснована. Она базируется только на наличии 2-го значения  $T_1$  и  $T_2$  для трех значений концентрации кремния. Хотелось бы видеть подтверждение справедливости данной модели, полученное из независимых экспериментальных методик, например, Мессбауэровской спектроскопии, весьма чувствительной к валентному состоянию ионов железа, или ферромагнитного резонанса. Кроме того, было бы интересно проверить наличие 2-й компоненты  $T_1$  методом «inversion recovery» (2.4) или «saturation recovery», а также попытаться аппроксимировать данные по  $T_2$  с учетом Гауссового вклада, но с одним значением  $T_2$ .

3. Измерения магнитной релаксации в пленках ЖИГ проводились для тетраэдрических позиций. Было бы весьма полезно провести такие же измерения для двух других линий ЯМР  $^{57}\text{Fe}$ , соответствующих октаэдрическим позициям (Рис.2.1) и сравнить полученные результаты.

4. Поскольку величина  $T_2$  ядер меди сильно зависит от частоты (Рис. 4.2, 4.3), а измерение спектров (Рис.4.1) проводилось, очевидно, при фиксированном расстоянии  $\tau$  между импульсами, было бы правильным привести также форму спектра, экстраполированную на значение  $\tau = 0$ .

5. В п.3.3.2. анализируются квадрупольная частота ядер  $^{53}\text{Cr}$  в рамках модели точечных зарядов. При этом на стр.77 утверждается, что «размораживание орбитального момента для иона  $\text{Cr}^{4+}$  мало настолько, что вкладом валентных электронов в градиент поля на ядре, в первом приближении, можно пренебречь». Это утверждение представляется ошибочным, поскольку замораживание орбитального момента не означает, что ГЭП=0. Дополнительная дырка на 3d-оболочке иона  $\text{Cr}^{3+}$  неизбежно вносит значительные искажения в «сферически симметричную» (стр.76) электронную оболочку  $\text{Cr}^{3+}$ . В работе [Hanzawa JPSC 62(1993)3302] приводится значение квадрупольной частоты -117.1 МГц для случая одной дырки на 3d оболочке меди.

6. В п.4.3 при рассмотрении многоквантовых сигналов эха автор допускает путаницу в обозначениях « $4\tau$ » и « $3\tau$ ». Первый вариант справедлив при отсчете времени от конца 1-го импульса, а второй – от конца второго.

7. В работе встречаются мелкие технические погрешности: непоследовательный порядок цитирования (стр.12: после [9] идет [91]); не склоняется слово «эхо»; встречается небольшое количество опечаток.

Приведенные замечания не умаляют достоинств диссертационной работы Горбованова А.И., которую можно квалифицировать как значительный вклад в физику легированных магнитоупорядоченных соединений на основе 3d-элементов. Проведено актуальное и оригинальное исследование, обладающее научной новизной и практической значимостью. Все полученные автором экспериментальные результаты достоверны, что подтверждается использованием хорошо апробированных экспериментальных методик, сопоставлением полученных результатов с работами других исследователей, работающих в этой области, публикациями в авторитетных рецензируемых журналах и выступлениями на конференциях высокого уровня. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Горбованова А.И. «ЯМР и эффекты промежуточной валентности в примесных ферри- и ферромагнетиках на основе тройных соединений со структурой граната и шпинели» отвечает всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Горбованов Александр Иванович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

### Официальный оппонент:

д. ф.-м. н., профессор  
Физического факультета  
МГУ им. М.В. Ломоносова,



А. А. Гиппиус

Подпись рукой А.А. Гиппиуса  
Заверяю: доктор Горбованов