

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 учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Диссертационная работа Горбованова А. И. посвящена исследованию сигналов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в магнитоупорядоченных веществах. В работе исследуются магнетики, содержащие контролируемые примеси. При этом валентность примесных ионов отличается от валентности замещаемых $3d$ катионов. Так, в случае ферримагнитных образцов иттриевого феррит-граната трехвалентные катионы железа замещены четырехвалентными ионами кремния, а случае ферромагнитного сульфохромита меди трехвалентные катионы хрома замещены пятивалентной сурьмой. В настоящее время использование гетеровалентного замещения является одним из основных направлений синтеза новых магнитных материалов. Исследование локальных магнитных и электрических полей на ядрах в таких материалах представляется важным для понимания физических механизмов формирования свойств примесных магнетиков, что и определяет актуальность диссертационной работы Горбованова А. И.

Несомненным достоинством работы является ее экспериментальная направленность. В рецензируемой работе использованы как спектральные, так и релаксационные характеристики сигналов ядерного спинного эхо. В частности, в случае эпитаксиальных пленок железо-иттриевого феррит-граната автору не удалось экспериментально обнаружить изменение спектров ЯМР ядер железа ^{57}Fe при легировании кремнием. Однако, по результатам релаксационных измерений автор выделил две группы ядер, различающиеся скоростью ядерной магнитной релаксации. При этом сигналы спинного с большой скоростью релаксации интерпретируются как сигналы от ядер ионов железа, находящихся вблизи примесных катионов. Предполагается, что на основе гетеровалентного замещения формируется примесная макромолекула, что дополнительно подтверждено экспериментально обнаруженным пороговым характером зависимости скорости релаксации от концентрации примеси.

В случае шпинелей на основе сульфохромита меди для сигналов ЯМР от ядер ионов хрома, находящихся вблизи замещающих примесей сурьмы, экспериментально обнаружена дополнительная спектральная линия, для которой наблюдается не только увеличение частоты ЯМР, но и сокращение времени релаксации. Для ядер ^{53}Cr , принадлежащих ионам хрома вне примесных макромолекул, экспериментально обнаружены различные времена релаксации для различных участков неоднородно уширенного спектра ЯМР. Показано, что основной вклад в затухание поперечной компоненты ядерной намагниченности обусловлен флуктуациями направления электронной намагниченности.

Важным достоинством работы является использование методов многоквантовой ЯМР спектроскопии. Интересно, что многоквантовые сигналы спинового эхо обнаружены от квадрупольных ядер ионов меди, находящихся в тетраэдрических позициях ферромагнитной шпинели, для которых ожидалось отсутствие квадрупольного расщепления спектра ЯМР вследствие кубической симметрии локального окружения. При этом автор не ограничился двухимпульсными многоквантовыми сигналами ядерного спинового эхо, а экспериментально продемонстрировал возможность формирования многоквантовых сигналов спинового эхо от квадрупольных ядер в магнетиках с помощью трех возбуждающих импульсов.

Высокий уровень экспериментальных исследований, использование методов компьютерной обработки экспериментальных результатов, согласие теоретических результатов экспериментом, согласование полученных в работе результатов с известными ранее определяют высокую степень обоснованности и достоверность научных положений диссертационной работы. Достоверность и новизна полученных результатов также подтверждается тем, что основные результаты работы в полной мере изложены в реферируемых научных изданиях и доложены на представительных научных конференциях.

Диссертационная работа Горбованова А. И. состоит из введения, четырех глав и заключения. Во введении обоснованы выбор образцов и метод исследований, сформулированы цель и задачи исследований, показана новизна и практическая ценность полученных результатов, указан личный вклад автора, описана структура диссертации. Первый раздел представляет собой обзор литературы по теме диссертации и логически состоит из двух частей. Первая часть обзора посвящена анализу структуры и физических свойств исследованных соединений, вторая – особенностям ядерного

магнитного резонанса в магнетиках. При этом достаточно большой объем обзорной главы мог бы быть несколько сокращен, например, за счет детального описания кристаллической структуры гранатов и шпинелей, что в настоящее время достаточно хорошо известно и изложено в специальной литературе.

Во втором разделе диссертации приводятся результаты экспериментального исследования сигналов ядерного спинного эхо от ядер ^{57}Fe в эпитаксиальных пленках $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}:\text{Si}$. При анализе экспериментов по ядерной магнитной релаксации автор предполагает, что основной релаксационный механизм обусловлен флуктуациями локальных магнитных полей на ядрах. С другой стороны, для повышения интенсивности сигнала ЯМР использовались образцы, обогащенные магнитным изотопом железа ^{57}Fe . В этом случае можно ожидать появление релаксационного вклада, обусловленного взаимодействием ядерных спинов (магнитные диполь - дипольные взаимодействия и взаимодействия Сула-Накамуры). Однако, обсуждение вклада этих механизмов в работе практически отсутствует.

Основным содержанием третьего раздела является анализ спектров ЯМР квадрупольных ядер ^{53}Cr в $\text{CuCr}_2\text{S}_4:\text{Sb}$ при азотных температурах. Одним из интересных результатов представляется дополнительная спектральная линия ЯМР, обусловленная вакансиями по халькогену, которая, как показано в работе, исчезает при отжиге образца в парах серы. Для интерпретации экспериментально зарегистрированных спектров ЯМР в работе использована модель порошковых спектров ЯМР, реализующихся при равновероятной ориентации частиц порошка в постоянном магнитном поле. Предполагается, что такой спектр ЯМР может наблюдаться от ядер ионов хрома, находящихся в доменных границах. Однако, магнитная микроструктура доменной границы и неоднородность коэффициента усиления ЯМР по доменной границе в работе не обсуждаются.

В четвертой главе приводятся результаты экспериментального исследования сигналов ЯМР ядер ^{63}Cu и ^{65}Cu в шпинели $\text{CuCr}_2\text{S}_4:\text{Sb}$. Экспериментально показано, что неоднородное уширение спектральной линии обусловлено неоднородностью не только магнитных полей на ядрах меди, но и неоднородностью электрических квадрупольных взаимодействий. Кроме того, на примере ядер меди экспериментально продемонстрирована возможность формирования многоквантовых откликов ЯМР с помощью трех возбуждающих импульсов. В работе отмечается, что использование трехимпульсных последовательностей для формирования сигналов ядерного

спинового эхо представляется важным для разделения продольной и поперечной ядерной магнитной релаксации.

При интерпретации результатов ЯМР эксперимента в примесных магнетиках автор использует единый подход, состоящий в том, что зарядовая компенсация осуществляется за счет 3d катионов исходного соединения, а образующийся при этом избыточный электрон мигрирует по 3d катионам вблизи примеси, формируя примесную макромолекулу. Для иллюстрации примесных макромолекул в гранатах и шпинелях автор приводит схожие рисунки 2.6 и 3.9, соответственно. С другой стороны, по оценкам автора, в случае шпинели примесная макромолекула состоит из трех ионов хрома, в то время как в гранате число ионов железа в примесной макромолекуле существенно больше. Остается непонятным, насколько корректным является использование схожих рисунков в обоих случаях.

Диссертационная работа в целом оформлена в соответствии с требованиями к оформлению диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, а автореферат соответствует диссертации. В заключительной части каждой из глав подводится итог. Так, что каждая из глав представляет собой в известной мере самостоятельную часть изложения, что способствует хорошему восприятию основных результатов. Тем не менее, по оформлению работы есть ряд вопросов. Для экспериментально зарегистрированных спектров ЯМР ядер ^{57}Fe (рис. 2.1) по вертикальной оси приводится "интенсивность", в то время как для ядер ^{53}Cr (рис. 3.2 - 3.4) - "амплитуда". Из текста работы понятно, что и в том, и в другом случае приводятся параметры сигнала спинового эхо, однако непонятно, что использовал автор для регистрации спектров "интенсивность" или "амплитуду". При представлении экспериментально полученных частотных зависимостей в одних случаях автор использует обозначение " ν " (рис. 2.1), в других "частота" с прописной буквы (рис. 3.1 - 3.4), а в третьих - "Частота" с заглавной буквы (рис. 3.11, 3.12).

Несмотря на отмеченные недостатки, диссертационная работа представляет законченное исследование, выполненное на высоком современном научном уровне. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. Результаты диссертации представляются в достаточной мере обоснованными и достоверными. Результаты исследований диссертанта достаточно полно опубликованы в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах, а также своевременно апробированы на международных научных конференциях. По объёму выполненных исследований, новизне и

практической ценности полученных результатов диссертационная работа Горбованова А. И. удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Профессор кафедры физики конденсированного состояния МГТУ МИРЭА,

доктор физ.-мат. наук, профессор *Покатилов* В. С. Покатилов

14.11.2014г

119454, г. Москва, пр. Вернадского, д.78, Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, pokatilov@mirea.ru моб. Т 89175130062, р.т. +7 495 434 9574.

Подпись руки В.С. Покатилова
удостоверено!

Заместитель начальника
Управления кадров

