

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу *Гермова Александра Юрьевича* «Ядерный магнитный резонанс в электронно-допированных кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ », представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Манганиты интенсивно изучаются последние несколько десятков лет, и к настоящему времени установлено, что причина сложного поведения этих систем кроется в конкуренции зарядовых и магнитных взаимодействий, имеющих сравнимые величины. Эти соединения обладают сменой типа проводимости, которая сопровождается изменением магнитного состояния. Наличие в них сильно взаимодействующих спиновой, зарядовой и орбитальной подсистем определяет богатое разнообразие их свойств. При определенных уровнях легирования примесями энергии взаимодействий, отвечающие за тенденции образования той или иной фазы, становятся сравнимыми, и вопрос об основном состоянии системы оказывается весьма нетривиальным, так как до конца все еще не выяснены механизмы фазового расслоения. Несмотря на большое количество работ по манганитам, при исследовании данных систем остаются вопросы об эффективном допировании исходных соединений, механизме переноса заряда, влиянии симметрии структуры на функциональные характеристики. Представленная работа является **актуальной**, поскольку вносит определенный вклад в понимание микроскопических причин возникновения особенностей магнитных и электрических свойств материалов при допировании.

Диссертация изложена на 116 страницах. Текст содержит введение, главу-описание научной проблемы, методическую главу, три экспериментальные главы и список литературы.

В первой главе диссертации приведен достаточно полный обзор экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию физических свойств манганитов SrMnO_3 и $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$.

Вторая глава посвящена описанию условий синтеза, методам и результатам аттестации образцов, подробностям постановки и проведения ЯМР-эксперимента. Последующие три главы содержат оригинальные результаты, анализ которых представлен ниже.

В третьей главе, посвященной изучению неоднородного магнитного состояния в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 0.02, 0.04$) изложены результаты магнитометрических исследований поликристаллических образцов и проанализированы данные ЯМР на ядрах ^{55}Mn , поскольку именно подрешетка Mn претерпевает магнитное упорядочение. В спектрах ЯМР ^{55}Mn в упорядоченном состоянии наблюдается две линии, одна из которых связана с сигналом от антиферромагнитной матрицы, другая относится к ферромагнитным областям. Совместный анализ данных ЯМР и магнитных измерений позволил получить **новые результаты**, а именно, однозначно определить характер магнитного состояния и оценить размеры ферромагнитных областей, интерпретированных как связанные магнитные поляроны.

В четвертой главе для исследуемых образцов приведены экспериментальные спектры ЯМР ^{87}Sr , ^{139}La и выполнен анализ данных, на основе которого получена информация об электронном распределении вблизи соответствующих ионов. Автор подробно проанализировал температурные зависимости сдвигов ЯМР линий, выделил различные вклады и провел сравнительный анализ спектров ^{139}La и ^{87}Sr . **Новым и практически важным** результатом является обнаружение повышенной электронной плотности в областях кристалла, где присутствует атом лантана. Обнаружение сигнала ЯМР ^{139}La в ферромагнитной области является сильным аргументом в пользу формирования поляронов вблизи этого атома.

Пятая глава содержит данные о спиновой динамике в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.0, 0.02$). Отмечается, что анализ температурных зависимостей ширин спектральных линий разных ядер позволил выявить признаки локализации носителей в области температур $T < 80$ К. На основе температурной зависимости скорости спин-спиновой релаксации определена энергия активации, соответствующая процессу локализации электронов, что является **значимым и практически важным** результатом для объяснения появления металлической проводимости при малой степени допирования. По данным спин-решеточной релаксации ЯМР ^{87}Sr в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$)

проанализирована низкочастотная динамика делокализованных электронов в широком диапазоне температур.

Выводы о магнитном состоянии, распределении зарядовой плотности и спиновой динамике обобщены в заключении, являются **важными с научной и практической** точки зрения и соответствуют положениям, выносимым на защиту.

В целом работу характеризует высоким уровнем проведения ЯМР эксперимента, обработки и интерпретации экспериментальных данных.

Несомненным достоинством работы является использование в качестве ЯМР-зондов четырех сортов ядер в исследуемых соединениях. С помощью такого подхода автор в полной мере реализовал возможности метода ЯМР и устранил неопределенности в интерпретации данных, полученных на каждом из ЯМР-зондов в отдельности. Указанный подход обеспечивает надежность результатов, а их **достоверность** обеспечивается воспроизводимостью и применением апробированных методик регистрации спектров и релаксационных характеристик.

Замечания и вопросы, возникшие при анализе диссертационной работы:

1. В тексте диссертации не поясняется, почему в качестве образцов для исследования были выбраны составы с концентрациями гетеровалентного замещения 2% и 4%, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02, 0.04$). Хотелось бы уточнить, чем обусловлен выбор.
2. В работе отмечается, что в образце $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.02$) выше определенной температуры магнитные поляроны разрушаются, но сохраняется вклад от стабильных ферромагнитных областей, что следует из данных магнитных измерений и ЯМР ^{55}Mn . Учитывая, что рентгеноструктурный анализ не выявил наличие дополнительных фаз, то какова природа этих стабильных областей?
3. Могут ли полученные представления о формировании неоднородного магнитного состояния перенесены и на другие составы допированных манганитов?
4. Является ли предложенный подход по совместному анализу ЯМР данных на всех ядрах атомов, образующих соединение, универсальным и достаточным для установления магнитной неоднородности, зарядового распределения и спиновой динамики?

Перечисленные вопросы и замечания не снижают общей научной значимости и ценности представленной работы. Результаты представленной диссертации соответствуют теме заявленной специальности, а также цели и задачам, поставленным в диссертации. Работа написана грамотно и логично. **Личный вклад автора** заключается в выполнении основного объема экспериментальных исследований, изложенных в диссертационной работе, с последующей их обработкой и интерпретацией. Автореферат соответствует содержанию и основным научным положениям работы. Представленный в диссертации материал отражен в публикациях автора, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК, и прошел апробацию на международных и российских конференциях.

Считаю, что рассматриваемая диссертационная работа «Ядерный магнитный резонанс в электронно-допированных кубических манганитах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ », является оригинальным, законченным и практически значимым научным исследованием и полностью удовлетворяет всем требованиям п. 9 Положения «О присуждении ученых степеней» ВАК, предъявляемым кандидатским диссертациям, а её автор Гермов Александр Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

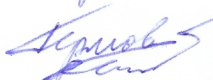
Денисова Татьяна Александровна

Ученый секретарь и главный научный сотрудник лаборатории
квантовой химии и спектроскопии им. А. Л. Ивановского
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химии твердого тела Уральского отделения РАН,
доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия

«21» сентября 2018 г.

Почтовый адрес: 620290, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, ИХТТ УрО РАН.

Телефон: 8 (343) 3744845, e-mail: secretary@ihim.uran.ru

с отзывом ознакомлен
 /Гермов А.Ю./
24.09.18

Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Денисова Татьяна Александровна

Ученая степень, звание: доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Должность: ученый секретарь института, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского

Почтовый адрес: 620290, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, ИХТТ УрО РАН.

Телефон: 8 (343) 3744845

E-mail: secretary@ihim.uran.ru

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация

1. New solid electrolyte $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$: structure and Na^+ ion conductivity / A.A. Savina, V.A. Morozov, A.L. Buzlukov, I.Yu. Arapova, S.Yu. Stefanovich, Y.V. Baklartova, T.A. Denisova et al. // *Chemistry of Materials* – 2017 – V. 29. – P.8901-8913.
2. Coexistence of Two Types of Lithium Motion in Monoclinic Li_2HfO_3 : ^6Li NMR and Ab Initio Calculation Results / A.L. Buzlukov, I.Yu. Arapova, Y.V. Baklanova, N.I. Medvedeva, T.A. Denisova, S.V. Verkhovskii // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120. – P. 23911-23921
3. Электронная структура и квадрупольные взаимодействия в тройных молибдатах $\text{Li}_2\text{M}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$ / В.А. Селезнев, Н. И. Медведева, Т. А. Денисова, Р.Д. Невмывако, А.Л. Бузлуков, Ю.М. Кадырова, С.Ф. Солодовников // *Журнал структурной химии*. – 2016. – Т. 57. – С. 292-297.

4. The transport properties of the composition glassy LiPO_3 /crystalline SiO_2 system / A.A. Raskovalov, S.V. Pershina, O. G. Reznitskikh, T.A. Denisova, R.D. Nevmyvako // ***Ionic*** –2015.– V.31.– I. 3. – P.695-704.
5. Synthesis and characterisation of new $\text{MO}(\text{OH})_2$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) oxyhydroxides and related Li_2MO_3 salts / Ya.V. Baklanova, T.A. Denisova, L.G. Maksimova, et al. // ***Dalton Transactions***. – 2014 – V.43. – P.2755-2763.
6. The influence of fluorine doping on short-range structure in brownmillerite $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ / N. Tarasova, I. Animitsa, T. Denisova, R. Nevmyvako. // ***Solid State Ionic***. – 2015. – V.275. – P.47-52.
7. Localization of vacancies and mobility of lithium ions in Li_2ZrO_3 as obtained by $^{6,7}\text{Li}$ NMR / Ya.V. Baklanova, I.Yu. Arapova, A.L. Buzlukov, A.P. Gerashenko, S.V. Verkhovskii, K.N. Mikhalev, T.A. Denisova et al. // ***Journal of Solid State Chemistry***. – 2013. – V. 208. – P. 43-49.
8. Зарядовое распределение и подвижность ионов лития в Li_2TiO_3 по данным ЯМР $^{6,7}\text{Li}$ / Я.В. Бакланова, И.Ю. Арапова, И.Р. Шеин, Л.Г. Максимова, К.Н. Михалев, Т.А. Денисова // ***Журнал структурной химии***. – 2013. – Т. 54. – С.113-120.
9. "Anticomposite effect" in the system glassy LiPO_3 /crystalline MgO / O.L. Andreev, A.A. Raskovalov, B.D. Antonov, N.A. Zhuravlev, T.A. Denisova. // ***Solid State Ionics***. – 2012. – V.220. – P. 12-17

Заместитель директора
по научным вопросам ИХТТ УрО

Е.В. Поляков