

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Геращенко Александра Павловича

**«Спектроскопия ЯМР в исследованиях
электронных и магнитных свойств сильно
коррелированных систем»,**

представленную на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук по специальности

01.04.11 – физика магнитных явлений.

Диссертация Геращенко Александра Павловича посвящена исследованию транспортных и магнитных свойств соединений LiCu_2O_2 , NaCu_2O_2 , $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, LaMnO_3 , $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ и $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ методами ядерного магнитного резонанса. Сильно коррелированные соединения переходных металлов привлекают большое внимание исследователей из-за проявления квантовых свойств при достаточно высоких температурах. Зачастую экспериментальные исследования именно этих соединений приносят совершенно неожиданные результаты. Такие как высокотемпературная сверхпроводимость, вещества с колоссальным магнитосопротивлением, мультиферроики, необычные фазовые образования в составах с электронным и дырочным допированием, новые свойства веществ с пониженной размерностью, аномалии транспортных и магнитных свойств вблизи границ фазовых переходов и т. д. Поиски новых материалов стимулируются потребностями нанoeлектроники и спинтроники. Легирование сильно коррелированных соединений переходных металлов различными элементами, даже при небольшой дозе легирования, нередко приводит к новым, иногда непредсказуемым физическим свойствам этих соединений. Возникновение корреляционных эффектов может быть связано с образованием спин-поляронных состояний различного типа, влияющих на особенности транспортных и магнитных свойств. В связи с этим, проведенные Геращенко Александром Павловичем экспериментальные и теоретические исследования монокристаллов, к которым относятся соединения с геликоидальной магнитной структурой LiCu_2O_2 , NaCu_2O_2 ,

соединения с зарядовым упорядочением $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ и фазовым расслоением LaMnO_3 , $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ и $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, являются актуальными как в теоретическом, так и в прикладном аспектах.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой и авторской литературы. Общий объем работы составляет 256 страниц, включая 84 рисунка, 10 таблиц и библиографию из 211 наименований.

В **первой** главе приведен короткий обзор структуры и магнитных свойств манганитов, особенности их зарядового и орбитального упорядочения, а также характеристики магнитной структуры магнетиков LiCu_2O_2 , NaCu_2O_2 , обозначены задачи и цели диссертационной работы.

Во **второй** главе описаны особенности регистрации сигнала ядерного магнитного резонанса с применением импульсной методики. Проведенная автором модернизация трех спектрометров в ИФМ УрО РАН (Екатеринбург), Высшей школе химии и физики (Париж), университете Хоккайдо (Саппоро, Япония) позволила получить более достоверные экспериментальные результаты. Приведено описание структурных схем спектрометров и описание разработанного автором программного обеспечения WinPulse для управления спектрометром и обработки получаемых сигналов. Геращенко А.П. предложена методика измерения спектров ядерного магнитного резонанса, стимулирующая одно экспоненциальный релаксационный процесс в спиновой системе ядер с неэквивалентными позициями ядер.

Третья глава включает теоретическое рассмотрение методов определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействий. В главе обсуждаются особенности моделирования формы линии ядерного магнитного резонанса в зависимости от типов взаимодействий, магнитного упорядочения, поликристалличности образцов. *Впервые* автором создана программа для анализа формы линий ЯМР Simul, которая работает в операционной системе Windows, зарегистрированная в Российском агентстве по патентам. Проведенные автором

моделирования форм линий поликристаллического спектра в SrMnO_3 (рисунок 3.3) $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (рисунок 3.10), LiCu_2O_2 (рисунок 3.16) и т.д. близки к идеальным. *Впервые* в соединениях с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой методом ЯМР на ядрах Cu, Li и Na установлена пространственная ориентация магнитных моментов.

В **четвертой** главе приведены результаты оригинального исследования магнитных свойства поликристаллических образцов $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ и LaMnO_3 при переходе из парамагнитной фазы с зарядовым беспорядком в парамагнитное состояние с зарядовым и орбитальным упорядочением и далее в фазу антиферромагнитного упорядочения. Для описания экспериментальных кривых использовалась ионная модель чередования в шахматном порядке атомов марганца в плоскости (ab) в $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Полученные из анализа экспериментальные значения нетипично большого локального магнитного поля обусловлены сверхтонким контактным полем Ферми. *Впервые* показано, что при зарядовом упорядочении трехмерное движение e_g электронов переходит в двумерное, и перенос заряда происходит в пределах (ab) плоскости. Наличие двух магнитно неэквивалентных позиций позволило автору установить, что локальное магнитное окружение для плоскостного кислорода практически не меняется, тогда как для апикального кислорода антиферромагнитные корреляции вдоль оси c меняются на ферромагнитные при приближении к температуре ян-теллеровского перехода.

В **пятой** главе рассмотрены особенности фазового расслоения в $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ и $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ методом ядерного магнитного резонанса. Автором *впервые* обнаружена высокочастотная линия без квадрупольного уширения в $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, что позволило установить направление магнитного момента марганца вдоль диагонали квазикубической решетки. Для объяснения температурных зависимостей относительной величины локального поля привлекалась простая модель магнитного полярона. Определена степень поляризации орбиталей кислорода. Александр Павлович провел тщательный анализ поведения линий в спектре ЯМР $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, убедительно показав, что в слабодопированных соединениях формируются ферромагнитные кластеры внутри антиферромагнитной матрицы ниже 10К. *Впервые* показано, что скошенная

магнитная структура появляется в $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ только во внешнем магнитном поле. *Впервые* при изучении соединения $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, обогащенного изотопом ^{18}O , обнаружены две линии, относящиеся к антиферромагнитной и ферромагнитной фазам в диапазоне полей от 55 кЭ до 70 кЭ. Необычным является показанная в работе возможность контролировать соотношение между фазами внешним магнитным полем.

На защиту вынесено семь научных положений и результатов. Все выводы диссертации хорошо обоснованы и не вызывают возражений.

Научная новизна и достоверность защищаемых положений

Достоверность полученных данных подтверждается тщательной подготовкой и характеристикой образцов LiCu_2O_2 , NaCu_2O_2 , $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, LaMnO_3 , $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ и $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, выполнением калибровочных экспериментов, использованием современного оборудования, согласием с экспериментальными результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям.

Впервые экспериментально определена планарная спиральная ориентация магнитных моментов в геликоидальной магнитной структуре соединений LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 . Выявлено, что в LiCu_2O_2 закручивание спиралей происходит в одном направлении, а спиновые спирали внутри бислоя в NaCu_2O_2 имеют противоположные направления закручивания магнитных моментов.

Впервые проведены исследования спектров ядерного магнитного резонанса $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, LaMnO_3 , $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ и $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Доказано существование фазового расслоения в $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, $\text{SrMnO}_{3-\delta}$. Установлены характеристические особенности орбитального и зарядового упорядочения в LaMnO_3 .

Практическая значимость работы

Автором была разработана уникальная новая программа управления экспериментом. Полностью автоматизированная система проведения ЯМР эксперимента, включающая программную и аппаратную части позволяет проводить всевозможные ЯМР эксперименты в физике твердого тела. Геращенко

А.П. была предложена методика проведения эксперимента стимулирования одно экспоненциального релаксационного процесса, которая позволила количественно описать кривые восстановления намагниченности. Данный подход может быть использован для аналогичных соединений ионов переходных металлов и твердых растворов замещения на их основе.

Развитое в диссертационной работе направление экспериментальных исследований с использованием зонда ЯМР ^{17}O локальных особенностей зарядовой и спиновой плотности в магнитных оксидных системах, позволяет получить новые данные о формировании и термической стабильности фаз зарядового и орбитального упорядочения и магнитных неоднородностях в системах с сильными электронными корреляциями.

К важнейшим результатам диссертационной работы А.П. Геращенко можно отнести:

- Определение пространственной ориентации магнитных моментов геликоидальной магнитной структуры в LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 и ее динамики во внешнем магнитном поле.
- Детектирование магнитного полярона малого радиуса в антиферромагнитной фазе и оценкой времени междоузельных перескоков полярона для соединений $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, $\text{SrMnO}_{3-\delta}$.
- Было показано, что для манганитов $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ чередование ионов марганца с электронными конфигурациями $t^3_g e^1_g$ и t^3_g определяют модель зарядового упорядочения, при этом трехмерная структура преобразуется в двухмерную.
- Установлено, что для манганитов $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ обогащённого изотопом ^{18}O фазовое расслоение зависит от магнитной истории нахождения образца. Показано, что соотношение между фазами определяется величиной внешнего магнитного поля.

Каждый из этих результатов обладает несомненной **научной новизной и является практически значимым.**

Вопросы и замечания:

1. В диссертации встречаются опечатки и неудачно подобранные выражения. Так, автор пишет «взаимоисключающие экспериментальные возможности» вместо «взаимодополняющие» стр15.

2. На стр.123 автор пишет о ферромагнитных корреляциях магнитных моментов марганца в $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ и положительной температуре Кюри-Вейса. Ниже показано, что в данных соединениях реализуется антиферромагнитное упорядочение. В диссертации данное противоречие не поясняется.
3. На странице 193 приведен экспериментально определенный тензор дипольного взаимодействия для $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, шпур которого не равен нулю.

Сделанные выше замечания никак не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Высокий уровень диссертации подтверждается высоким рейтингом журналов, в которых опубликованы статьи диссертанта. Публикации в научной печати полностью отражают основные результаты работы. В автореферате с достаточной полнотой изложено основное содержание диссертационной работы.

Совокупность результатов, представленных в диссертации Геращенко Александра Павловича, представляет собой крупное научное достижение в физике магнитных явлений. Считаю, что представленная диссертационная работа А.П. Геращенко «Спектроскопия ЯМР в исследованиях электронных и магнитных свойств сильно коррелированных систем» по актуальности решаемых задач, степени достоверности, научной новизне и практической значимости результатов, полностью отвечает требованиям ВАК к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук (п.9 Положения о присуждении учёной степени, утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013, ред. от 30.07.2014), а её автор – Геращенко Александр Павлович заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 – «Физика магнитных явлений».

Доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник



Р.М.Еремина

19.04.2019

Казанский физико-технический институт им.Е.К.Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного

учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

Почтовый адрес: 420029, г.Казань, ул.Сибирский тракт, 10/7

Тел.: +7 (843) 272 05 03

E-mail: reremina@yandex.ru

Подпись Ереминой Р.М. заверяю

Главный ученый секретарь ФИЦ КазНЦ РАН
к.х.н.

Зиганшина С.А.



Подпись <u>Зиганшиной С.А.</u>	
ЗАВЕРЯЮ	
Заведующий	ТРОФИАНОВА А.И.
Канцелярией	
» 20__ г.	

С отзывом ознакомлен

26.04.2019 М.С. Рахмонов / А.П. Герасимов

Сведения об официальном оппоненте
по диссертации Геращенко Александра Павловича на тему «Спектроскопия ЯМР в исследованиях электронных и магнитных свойств сильно коррелированных систем», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Фамилия, имя, отчество	Еремина Рушана Михайловна
Гражданство	Российская Федерация
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор физико-математических наук, специальность 01.04.11 – Физика магнитных явлений, физико - математические науки
Ученое звание, должность	ведущий научный сотрудник
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФИЦ КазНЦ РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и образования Российской Федерации
Лаборатория	Казанский физико-технический институт им.Е.К.Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» (КФТИ – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН) Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков
Почтовый индекс, адрес организации	420029, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул. Сибирский тракт 10/7 телефон: 8 (843) 272-05-03.
Веб-сайт	http://www.kfti.knc.ru
Телефон оппонента	+79600460812
Адрес электронной почты оппонента	REremina@yandex.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1.Oscillation of the multiferroic/ferroelectric GdMnO ₃ /SrTiO ₃ and YbMnO ₃ /SrTiO ₃ interfaces in the EPR spectrum / R.M. Eremina, T. P.Gavrilova, I. I. Fazlizhanov, I. V. Yatsyk, D. V. Mamedov, A. A. Sukhanov, V. I. Chichkov, N. V Andreev., H.-A. Krug

- von Hidda, A.Loidl // Low Temperature Physics.-2015.- V. 41.-p. 43
2. Magnetic Resonance Investigations of h-YbMnO₃ / R.M. Eremina, T.P. Gavrilova, I.V. Yatsyk, R.B. Zaripov, A.A. Sukhanov, V.A. Shustov, N.M. Lyadov, V.I. Chichkov, N. V. Andreev / Applied Magnetic Resonance. -2016. – V. 47, No 8. – pp. 869-879.
3. Magnetization of manganite thin films on ferroelectric substrates / R. Eremina, Z. Seidov, I. Ibrahimov, M. Najafzade, M. Aljanov, D. Mamedov, T. Gavrilova, I. Gilmutdinov, V. Chichkov, N. Andreev // JMMM. – 2017. – V. 440. –pp. 179-180.
4. Anisotropic exchange in LiCu₂O₂ / Z. Seidov, T. P. Gavrilova, R. M. Eremina, L. E. Svistov, A. A. Bush, A. Loidl, and H. -A. Krug von Nidda // Physical Review B. – 2017. – V. 95. – pp. 224411 1-9.
5. Magnetic and dielectric properties of o-LuFeO₃/SrTiO₃ / D.V. Mamedov, T.P. Gavrilova, I.V. Yatsyk, I.F. Gilmutdinov, Z.Y. Seidov, M.A. Aljanov, M.J. Najafzade, I.N. Ibrahimov, V.I. Chichkov, N.V. Andreev, E.Yu. Koroleva, R.M. Eremina // Journal of Physics: Conf. Series 903 (2017) 012014 1-5.
6. ESR Study of Y₂SiO₅:Nd¹⁴³ Isotopically Pure Impurity Crystals for Quantum Memory / A. A. Sukhanov, V. F. Tarasov, R. M. Eremina, I. V. Yatsyk, R.F. Likеров, A. V. Shestakov, Yu. D. Zavartsev, A. I. Zagumennyii, S. A. Kutovoi // Applied Magnetic Resonance.- 2017.- V. 48, pp.589–596.
7. Анизотропия g-фактора, определенная методом ЭПР, и магнитострикция монокристалла Cu₂MnBO₅ со структурой людвигита /А.А. Дубровский, М.В. Рауцкий, Е.М. Мошкина, И.В. Яцык, Р.М. Еремина // Письма в ЖЭТФ -2017- том 106, вып. 11, с. 685 – 688.
8. Исследование Sr-допированных ферроманганитов иттербия методами ЭПР и мессбауэровской спектроскопии / Нигматуллина И.И., Парфенов В.В., Еремина Р.М., Гаврилова Т.П., Яцык И.В. // ФТТ. – 2018. – Т. 60, №5. – с. 933-939.
9. Structural and Magnetic Properties of Nanostructured Composites (SrFe₁₂O₁₉)_x(CaCu₃Ti₄O₁₂)_{1-x} / T.P. Gavrilova, J.A. Deeva, I.V. Yatsyk, A.R. Yagfarova, I.F. Gilmutdinov, N.M. Lyadov, F.O. Milovich, T.I. Chupakhina, R.M. Eremina // Physica B: Condensed Matter. – 2018. – V. 536. – pp. 303-309.
10. Magnetic and magnetocaloric properties of

	(1-x)La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/xNaF composites / T.P. Gavrilova, I.F. Gilmutdinov, J.A. Deeva, T.I. Chupakhina, N.M. Lyadov, I.A. Faizrakhmanov, F.O. Milovich, Yu.V. Kabirov, R.M. Eremina // JMMM. – 2018. – V. 467. – p. 49–57. 11. Shestakov A. V. The oscillations in ESR spectra of Hg_{0.76}Cd_{0.24}Te implanted by Ag⁺ at the X and Q-bands / A. V. Shestakov, I. I. Fazlizhanov, I. V. Yatsyk, I. F. Gilmutdinov, M. I. Ibragimova, V. A. Shustov, and R. M. Eremina, J. // Journal of Semicond. – 2018. – 39. – 052001. 12. Magnetic properties of (La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃)_x(CaCu₃Ti₄O₁₂)_{1-x} nanostructured composites / T.P. Gavrilova, R.M. Eremina, I.V. Yatsyk, I.F. Gilmutdinov, A.G. Kiiamov, N.M. Lyadov, Yu.V. Kabirov // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 714. – p. 213-224. 13. Crystal environment of impurity Nd³⁺ ion in yttrium and scandium orthosilicate crystals / A.A. Sukhanov, R.F. Likеров, R.M. Eremina, I.V. Yatsyk, T.P. Gavrilova, V.F. Tarasov, Y.D. Zavartsev, S.A. Kutovoi // Journal of Magnetic Resonance. – 2018. – V. 295. – pp. 12-16. 14. Investigation of neodymium doped YVO₄ by EPR method / R.F. Likеров, V.F. Tarasov, A.A. Sukhanov, R.M. Eremina, K.B. Konov, I.V. Yatsyk, A.V. Shestakov, Yu.D. Zavartsev, S.A. Kutovoi // Optical Materials.- 2018- V. 85.-pp. 414-417. 15. Magnetic properties of the warwickite MnMgBO₄ / R.M.Eremina, E.M.Moshkina, A.R.Muftakhutdinov, I.F.Gilmutdinov, N.M.Lyadov // Solid State Communications.- 2019- V. 290.-pp. 64-66.
--	--

_____ / Еремина Р.М.

Главный ученый секретарь ФИЦ КазНЦ РАН
К.Х.Н.

_____ Зиганшина С.А.

19 апрель 2019 г.



Подпись Зиганшиной С.А.

АВЕРЯЮ

ВЕДУЩИЙ

АНЦЕЛЯРИЕЙ

МИТРОФАНОВА А.И.

» 20 ____ г.