

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 изучению методом ядерного магнитного резонанса особенностей магнитной структуры, электронных свойств, зарядового, орбитального упорядочения и спиновой динамики магнитных ионов в соединениях с сильными электронными корреляциями. Яркими представителями данного класса соединений являются оксиды переходных металлов на основе марганца и магнетики с несоизмеримой спиральной магнитной структурой на основе меди. Интерес к подобным соединениям возрос за последние годы, вследствие обнаружения в них разнообразных свойств, таких как, гигантское магнетосопротивление, зарядовое и орбитальное упорядочение, сегнетоэлектричество и формирование сложных магнитных структур. Поэтому продолжение исследований в данном направлении, безусловно, является актуальным.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Цитированный список литературы из 211 наименований достаточно полно отражает состояние проблемы.

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, формулируется цель исследования и положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится краткий литературный обзор, затрагивающий такие темы, как: структура и магнитные свойства, орбитальное и зарядовое упорядочение, фазовое расслоение в манганитах, особенности магнитной структуры магнетиков LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 .

Необходимо отметить, что манганиты и магнетики с несоизмеримой магнитной структурой являются многокомпонентными системами, включают атомы с переменной валентностью, характеризуются различным содержанием допирующего элемента и нестехиометрией по кислороду. Это делает их пространственно неоднородными по многим свойствам, что, во-первых, существенно затрудняет анализ спектров ЯМР, а во-вторых, значительно усложняет построение моделей для их теоретического описания. Высокая квалификация А.П. Геращенко как экспериментатора проявилась в разработке различных способов и методов для исследования электронных и магнитных свойств сильно коррелированных систем. В частности особо хочу отметить разработку программного обеспечения «Simul» для определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия по данным ЯМР экспериментов для монокристаллических, ориентированных, поликристаллических образцов в парамагнитном и в упорядоченном состоянии. Выполнение этой части диссертационной работы демонстрирует очень высокую квалификацию автора как в теории

ЯМР/ЯКР спектроскопии, так и в практическом программировании. Также несомненным достоинством диссертации является развитое направление исследования локальных особенностей зарядовой и спиновой плотности в оксидных системах с использованием зонда ЯМР ^{17}O . Используя данный подход, были получены новые данные о формировании зарядового, орбитального упорядочения и магнитных неоднородностей в допированных манганитах. Следующие две главы посвящены описанию экспериментальных особенностей ЯМР эксперимента применяемых в диссертационной работе.

Вторая глава «Методы и аппаратура ЯМР эксперимента». В данной главе приводятся структурные схемы спектрометров ЯМР, описание программного обеспечения для этих спектрометров. Автором была разработана и реализована полностью автоматизированная система ЯМР измерений; перестраиваемая в широком диапазоне частот ячейка; система контроля температуры высокотемпературной ячейки. Описывается метод измерения скорости спин-решеточной релаксации, стимулирующей одноэкспоненциальный релаксационный процесс в спин-системе ядер с ядерным спином $I > 1/2$, являющийся хорошим инструментом для исследования неоднородного состояния в образце, в частности, в системах с сильными корреляциями. Эта информация весьма полезна для экспериментаторов, работающих в области ЯМР(ЯКР) спектроскопии конденсированного состояния.

Третья глава «Методы определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия». В данной главе рассмотрена теоретическая база, необходимая при компьютерном моделировании спектров ЯМР. На примере конкретных экспериментальных спектров показаны наиболее типичные примеры обработки ЯМР эксперимента. Следует отметить экспериментально установленное различие магнитной спиральной структуры в кристаллах LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 и определение пространственной ориентации магнитных моментов и их величин. До сих пор решение подобной задачи было возможно лишь в экспериментах по упругому рассеиванию нейтронов.

Четвертая глава «Зарядовое и орбитальное упорядочение в манганитах по данным ЯМР». В данной главе обсуждаются особенности зарядового и орбитального упорядочения в манганитах с половинным допированием, таких как: $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. В работе проведено систематическое исследование особенностей зарядового упорядочения при последовательном переходе из парамагнитной фазы в антиферромагнитно упорядоченную фазу. Достоверное и убедительное определение модели орбитального упорядочения в $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (ионная, а не Зенеровский полярон) с помощью ЯМР ^{17}O является несомненным достоинством работы.

Пятая глава «Неоднородное магнитное состояние в манганитах по данным ЯМР». Данная глава посвящена исследованию формирования неоднородного магнитного состояния в слабодопированных электронами манганитах $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ и изучению

влияния изотопического замещения $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ на контролируемое внешним магнитным полем фазовое расслоение в соединении $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Регистрация сигналов ЯМР на ядрах ^{87}Sr является весьма нетривиальной экспериментальной задачей, которую автор успешно решил.

Диссертационная работа представляет собой законченный научный труд, содержащий существенные новые результаты, которые сформулированы в **Заключении** к диссертации.

К основным научным результатам, полученным автором, относятся:

- В половиннодопированных манганитах выбрана модель зарядового упорядочения.
- Определен орбитальный состав волновой функции e_g электрона иона марганца в соединении LaMnO_3 выше и ниже температуры орбитального упорядочения.
- Методом ЯМР на ядрах кислорода выполнено прямое детектирование магнитного полярона малого радиуса в антиферромагнитной фазе оксида CaMnO_3 .
- Экспериментально установлено неоднородное магнитное состояние в кубических манганитах с разной степенью и типом допирования $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$.
- Изучено влияние изотопического замещения $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ на контролируемое внешним магнитным полем фазовое расслоение в соединении $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.
- Определена пространственная ориентация магнитных моментов в соединениях с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 .

Вместе с тем, работа не лишена некоторых недостатков. Имеются следующие замечания и вопросы к диссертационной работе.

1. В Гл. 1 (Литературный обзор) мало иллюстративного материала: всего 6 рисунков на 36 стр. текста.

2. В Гл.2 (стр. 50-51) при записи импульсных последовательностей для фазовой циклизации автор использует только π -импульсы. В этом случае сигнал спинового эха наблюдаться не будет.

3. В работе приводятся спектры, полученные при высокой температуре (например, Рис.4.19, $T = 945 \text{ K}$), но отсутствует описание высокотемпературного датчика ЯМР, который для этой цели использовался.

4. Не совсем ясно, каков критерий определения «значений варьируемых параметров, соответствующих наилучшему согласию между расчетными и экспериментальными спектрами» (стр.111 и таблица 3.5).

5. Подписи к рисункам не всегда четко и полно отражают изображенную информацию (Например, Рис. 5.4) или даже не соответствуют рисунку (Рис. 5.18).

6. На температурной зависимости скорости спин-спиновой релаксации (Рис.5.5) не указана экспериментальная ошибка.

7. В п.5.13 рассматривается влияние магнитного поля на фазовое расслоение в системе $(\text{La}_x\text{Pr}_{1-x})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, однако не рассматривается влияние магнитного поля на T_N . Также отсутствуют температурные зависимости магнитной восприимчивости и (или) теплоемкости в различных магнитных полях.

Однако, отмеченные недостатки не снижают общей высокой оценки работы.

Диссертационная работа А.П. Геращенко представляет завершенное исследование, выполненное на высоком уровне. Получены новые оригинальные результаты, которые вносят существенный вклад в физику магнитных явлений. Выводы достаточно обоснованы. Полученные им результаты публиковались в физических журналах с высоким рейтингом и использовались другими исследователями, о чем свидетельствуют ссылки на его работы (цитируемость по данным РИНЦ - 479). Таким образом, не вызывает сомнений высокий уровень научной квалификации А.П. Геращенко. Работа соответствует положению о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемым к докторским диссертациям, а сам Геращенко Александр Павлович, безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений.

Профессор кафедры физики
низких температур и сверхпроводимости
Физического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова,
доктор физико-математических наук


Гиппиус Андрей Андреевич
«22» апреля 2019 г.

Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы д.1, стр.2.
Тел.: 495-9392085
E-mail: gippius@mail.ru

Декан Физического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова,
профессор


Сысоев Николай Николаевич
«22» апреля 2019 г.

С отзывом о работе

26.04.2019

 /А.П. Геращенко/

Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Гиппиус Андрей Андреевич

Ученая степень; ученое звание: доктор физико-математических наук, специальность 01.04.09 – физика низких температур; доцент.

Полное наименование организации: Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Должность: Профессор кафедры физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Почтовый адрес: 119991 Москва, Ленинские горы д.1, стр.2.

Тел.: 495-9392085

E-mail: gippius@mail.ru

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация

1. Exotic phases of frustrated antiferromagnet LiCu_2O_2 // Bush A.A., Büttgen N., Gippius A.A., et al. / Physical Review B, V 97, №5, 2018.
2. $\text{Sb}_{121,123}$ nuclear quadrupole resonance as a microscopic probe in the Te-doped correlated semimetal FeSb_2 : Emergence of electronic Griffith phase, magnetism, and metallic behavior//Gippius A.A., Zhurenko S.V., Hu R., et al. / Physical Review B, том 97, № 7, 2018.
3. Transport and NMR characteristics of the skutterudite-related compound $\text{Ca}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ // Tseng C.W., Kuo C.N., Li B.S., Wang L.M., Gippius A.A. et al. / Solid State Communications, , том 270, с. 26-29, 2017.
4. Helical magnetic structure and hyperfine interactions in FeP studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and ^{31}P NMR//Sobolev Alexey V., Presniakov Igor A., Gippius Andrey A., et al. / Journal of Alloys and Compounds, том 675, с. 277-285, 2016.
5. Synthesis, thermal expansion and high-temperature electrical conductivity of Co-doped $(\text{Y,Ca})\text{FeO}_{3-\delta}$ with orthorhombic perovskite structure// Kalyuzhnaya A.S., Drozhzhin O.A., Istomin S.Ya, Gippius A.A., et al. / Materials Research Bulletin, том 66, с. 239-243, 2015.
6. Interplay between localized and itinerant magnetism in Co-substituted FeGa_3 //Gippius A.A., Verchenko V.Yu, Tkachev A.V., et al. / Physical Review B, , том 89, № 10, с. 104426-1-104426-10, 2014.
7. Sb Magnetic Resonance as a Local Probe for the Gap Formation in the Correlated Semimetal FeSb_2 //Gippius A.A., Baenitz M., Okhotnikov K.S., et al./ Applied Magnetic Resonance, том 45, с. 1237-1252, 2014.
8. Magnetic structure of the frustrated $S=1/2$ chain magnet LiCu_2O_2 doped with nonmagnetic Zn// Bush A.A., Büttgen N., Gippius A.A., et al. / Physical Review B, том 88, № 10, с.104411, 2013.
9. Direct evidence of non-Zhang-Rice Cu^{3+} centers in $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$ //Moskvin A.S., Gippius A.A., Tkachev A.V., et al. /Physical Review B, том 86, с. 241107, 2012.
10. Evolution of spin-modulated magnetic compound $\text{Bi}(1-x)\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ Gippius A.A., Tkachev A.V., Gervits N.E., et al. /Solid State Communications, , том 152, № 6, с. 552-556, 2012.

Ученый Секретарь
Физического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова,
профессор



В.А. Караваев
«23» апреля 2019 г.