



УТВЕРЖДАЮ

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ

Уральского отделения Российской академии наук

(ИМЕТ УрО РАН)

Амундсена ул., д. 101, г. Екатеринбург, 620016

Тел. (343) 267-91-24, факс (343) 232-91-89

E-mail: admin@imet.mplik.ru

<http://www.imet-uran.ru>

ОКПО 04683415, ОГРН 1026605246766

ИНН/КПП 6661004301/667101001

Директор института металлургии УрО РАН
член-корреспондент РАН, профессор

А.А. Ремпель

«05» апреля 2019 г.

05.04.2019 № 16352-01-185

На _____ от _____

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе 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

Диссертационная работа А. П. Геращенко 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. Среди локальных методов исследования важное место занимает ядерный магнитный резонанс, который эффективно используется для изучения микроскопических особенностей магнитных и зарядовых неоднородностей разного типа, в том числе и при электронном фазовом расслоении, которое имеет место в соединениях, исследуемых в данной работе. ЯМР является мощным методом, который обеспечивает получение микроскопической информации о твердотельной системе. Поскольку ядра связаны с электронной системой с помощью магнитных сверхтонких и электрических квадрупольных взаимодействий, это позволяет исследовать электронные и магнитные свойства в системах с сильными электронными корреляциями.

Актуальность диссертационной работы А. П. Геращенко. ЯМР исследования, особенно в магнитоупорядоченном соединении, являются нетривиальными с точки зрения эксперимента. Регистрация неискаженного спектра в достаточно большом диапазоне частот, однозначность интерпретации спектра – далеко не полный перечень проблем, для решения которых необходимо развитие современных методологических подходов к постановке ЯМР эксперимента и к анализу полученных данных. Такие подходы рассматриваются в данной работе. Приведенное выше описание научной проблемы обуславливает актуальность исследования электронных и магнитных свойств в сильно коррелированных системах.

Практическая значимость работы. В диссертационной работе развито направление экспериментальных исследований локальных особенностей зарядовой и спиновой плотности в оксидных системах с сильными электронными корреляциями с использованием зонда ЯМР ^{17}O . С его помощью получены новые данные о формировании зарядового, орбитального упорядочения и магнитных неоднородностей в допированных манганитах. Данные полученные в этой работе могут быть использованы при построении теоретических моделей, описывающих фундаментальные свойства систем с сильными электронными корреляциями.

Достоверность результатов обеспечивается использованием аттестованных образцов и использованием апробированных методов регистрации спектров ЯМР, хорошей повторяемостью результатов, сравнением результатов с данными, полученными другими авторами на близких по структуре образцах. По теме диссертации автором опубликовано 23 статьи в российских и зарубежных журналах, входящих в перечень ВАК и в базы данных Scopus и Web of science.

Научная новизна. В качестве новых и наиболее важных результатов можно отметить следующие:

- ♦ Методом ЯМР получены новые данные о формировании зарядового, орбитального упорядочения и магнитных неоднородностей в допированных манганитах.

- ♦ Определена область устойчивости основного состояния антиферромагнитного изолятора, возникающего в манганите $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при изотопическом замещении $^{16}\text{O} \rightarrow ^{17}\text{O}$.

- ♦ Определена пространственная ориентация магнитных моментов в соединениях с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой LiCu_2O_2 .

- ♦ Предложены и апробированы методы определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия по данным ЯМР экспериментов. Развито направление экспериментальных исследований с использованием зонда ЯМР ^{17}O локальных особенностей зарядовой и спиновой плотности в оксидных системах с сильными электронными корреляциями.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Полный объем диссертации составляет 256 страниц, включая 85 рисунков, 12 таблиц и список цитируемой литературы из 211 наименований.

В первой главе приводится краткий литературный обзор, затрагивающий особенности структуры и магнитных свойств, орбитальное и зарядовое упорядочение, фазовое расслоение в манганитах, особенности магнитной структуры магнетиков LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 .

Во второй главе рассмотрены методы регистрации ЯМР сигнала и особенности экспериментального оборудования, использованные в диссертационной работе. Приводятся структурные схемы модернизированных в ИФМ УрО РАН спектрометров ЯМР, описание программного обеспечения для этих спектрометров и ячейки ЯМР с широким диапазоном перестройки, описана система автоматизированной процедуры ЯМР измерений.

В третьей главе рассмотрены методы определения компонент тензора магнитного и квадрупольного взаимодействия методом ядерного магнитного резонанса. Рассмотрена теоретическая база, необходимая при компьютерном моделировании спектров ЯМР. На примере конкретных экспериментальных спектров исследованы наиболее типичные примеры обработки ЯМР эксперимента. Обсуждены подходы при обработке экспериментальных результатов как в парамагнитном, так и упорядоченном состоянии, включая системы с несоизмеримой магнитной структурой. Так, для соединений с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 методом ЯМР на ядрах $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li , ^{23}Na установлена пространственная ориентация магнитных моментов и их величин, а также их изменения под влиянием внешнего магнитного поля, направленного вдоль различных осей кристалла.

В четвертой главе обсуждаются особенности зарядового и орбитального упорядочения в манганитах с половинным допированием таких как: $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, а также представлены результаты экспериментального исследования стехиометрического соединения LaMnO_3 .

Показано, что эксперименты по ядерному магнитному резонансу на ядрах кислорода могут обеспечивать убедительный зонд для выявления особенностей магнитного состояния на атомах марганца, орбитального и зарядового упорядочения. Было определено, что для исследуемых половинодопированных соединений ионная модель, представляющая собой

чередование в шахматном порядке атомов Mn^{2+} и Mn^{3+} , наиболее предпочтительна по сравнению с моделью зерновских поляронов.

Был сделан вывод о том, что температура зарядового упорядочения, в частности аномально большая температура для составов на основе висмута, не является следствием степени локализации e_g дырок атомов марганца. На основе полученных экспериментальных данных был предложен сценарий формирования зарядового упорядочения при переходе из состояния зарядового беспорядка в состояние зарядового упорядочения.

В стехиометрическом соединении $LaMnO_3$ экспериментально исследована эволюция орбитального упорядочения в парамагнитной низкотемпературной и высокотемпературной фазах. По данным ЯМР ^{17}O и расчетам интегралов перекрытия определено основное состояние волновой функции e_g электрона иона марганца. Показано, что при температуре, задолго до температуры орбитального упорядочения, происходит разрушения дальнего орбитального порядка вдоль оси c .

Пятая глава посвящена исследованию формирования неоднородного магнитного состояния в слабодопированных электронами манганитах $CaMnO_{3-\delta}$, $SrMnO_{3-\delta}$, $Sr_{1-x}La_xMnO_3$ и изучению влияния изотопического замещения $^{16}O \rightarrow ^{17}O$ на контролируемое внешним магнитным полем фазовое расслоение в соединении $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$.

В соединении $CaMnO_{3-\delta}$ экспериментально обнаружена высокочастотная линия в спектре ЯМР кислорода, что является доказательством наличия ферромагнитных кластеров в этом соединении, наряду с данными по температурной зависимости магнитного сдвига это свидетельствует об образовании в этом соединении магнитных поляронов малого размера. Показано, что зарождение наноразмерных магнитных поляронов происходит уже в парамагнитной фазе.

Обнаружено, что при низких температурах в слабодопированных соединениях $SrMnO_{3-\delta}$ формируются ферромагнитные кластеры внутри антиферромагнитной матрицы упорядоченных ионов Mn^{4+} . На основе экспериментальных данных на атомах кислорода в соединении $SrMnO_{3-\delta}$ в разных магнитных полях установлено, что скошенная магнитная структура формируется только во внешнем магнитном поле.

Экспериментальные результаты на атомах стронция и лантана в соединениях $Sr_{1-\delta}La_{\delta}MnO_3$ ($\delta = 0.00, 0.02, 0.04$) свидетельствуют о том, что при малом допировании лантаном не наблюдается существенных локальных искажений.

Проведены исследования ЯМР на ядрах ^{55}Mn о влиянии изотопического замещения $^{16}O \rightarrow ^{17}O$ на контролируемое внешним магнитным полем фазовое расслоение в $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. Получены принципиально разные спектры ЯМР на ядрах марганца для соединений, обогащенных разными изотопами кислорода. Эти эксперименты на ядрах ^{55}Mn доказывают существование микроскопического неоднородного фазового расслоения в соединении, обогащенном изотопом ^{17}O , баланс объема фаз которого можно контролировать внешним магнитным полем.

В каждой главе диссертации указаны работы, в которых опубликованы результаты исследования, и дано достаточно подробное заключение. В конце диссертации сформулированы общие выводы, которые отражают наиболее важные результаты работы в целом.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В диссертации утверждается, что "дифракция рентгеновских лучей при комнатной температуре показала, что исследуемый нами манганит ($LaMnO_3$) — стехиометрический однофазный образец с орторомбической структурой" (стр. 116). Рентгеновский дифракционный анализ позволяет определить фазовый состав, кристаллическую структуру, параметры микроструктуры. Однако, параметр кислородной нестехиометрии δ в оксидах определяется, чаще всего, с помощью химических методов.
2. При исследовании ЯМР спектров ^{17}O образцы, содержащие $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Bi_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$, $Bi_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, были предварительно обогащены изотопом ^{17}O . Концентрация изотопа ^{17}O в них варьировалась в пределах 15–25 % и определялась химическими методами. Представляет несомненный интерес детализировать информацию об химических методах определения концентрации изотопов ^{17}O в исследованных соединениях.

3. Определение степени дефицита кислорода δ в соединениях $\text{SrMnO}_{3-\delta}$. В пятой главе утверждается, что согласно данным термогравиметрических исследований [15], соответствующий рост объема элементарной ячейки в кубической фазе $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ является прямым следствием увеличения концентрации вакансий в подрешетке атомов кислорода. И далее утверждается, что в области малых δ рост параметра решетки можно аппроксимировать линейной зависимостью $a(\delta) = a_0 + 0.425\delta$. Во-первых, в ссылке [15] не содержится информации о термогравиметрических исследованиях. Во-вторых, при анализе изменения параметров кристаллической решетки следует учитывать два фактора – наличие вакансий и обусловленное ими изменение валентности ионов марганца. Одна вакансия рождает два иона Mn^{3+} . Поскольку ионные радиусы ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} значительно различаются, то возникает вопрос о правомерности использования приведенного в диссертации выражения для $a(\delta)$ при обработке соответствующих данных.

4. В третьей главе исследованы экспериментально и детально проанализированы спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^{23}Na и ^7Li в соединениях с геликоидальной структурой LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 . К сожалению, в работе не отражены ссылки и не содержится сравнение с ранее полученными результатами по магнитной структуре и спектрам ЯМР ^{23}Na и ^7Li , отраженными в публикациях А.А. Гиппиус, А.С. Москвина и др.:

A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvina et.al. NMR and local-density-approximation evidence for spiral magnetic order in the chain cuprate LiCu_2O_2 . PHYSICAL REVIEW B 70, 020406(R)(2004).

A.A.Gippius, E.N.Morozova, K.S.Okhotnikov, A.S.Moskvina et.al. Comparative NMR study of incommensurate helix magnetic order in quasi-1D chain cuprates LiCu_2O_2 and NaCu_2O_2 . JMMM, 316, 2007, 298-301.

5. В работе не содержится объяснение трансформации спектров ЯМР ^{17}O в соединении $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, когда спектр ниже 200 К представляет собой кривую с двумя максимумами. В диссертации утверждается лишь, что " хорошо прослеживается зарождение этих линий, что означает формирование фазы зарядового и орбитального упорядочения". А далее разъяснение о механизмах (природе) подобной трансформации спектров ЯМР отсутствуют.

6. В соединении CaMnO_3 из анализа спектров ЯМР от сигнала ^{17}O в нулевом магнитном поле утверждается, в частности, что магнитный момент на атомах марганца в ферромагнитных кластерах направлен вдоль диагонали квазикубической решетки (направление [111]). Следует отметить, что для иона Mn^{3+} характерна сильная одноионная анизотропия ($H_{\text{ан}} = D[X_u(2S_z^2 - S_x^2 - S_y^2) + \sqrt{3}X_v(S_x^2 - S_y^2)]$, где X_u, X_v – орбитальные операторы, $|D| \sim 1 \text{ см}^{-1}$). Поскольку одноионная кубическая анизотропия иона Mn^{4+} мала, то очевидно, что магнитные моменты ионов марганца согласно $H_{\text{ан}}$ не могут быть направлены вдоль оси [111].

7. Для параметров, описывающих сверхтонкие поля на ядрах немагнитных ионов ^{17}O , следовало использовать общее выражение (возможно с небольшой модификацией), приведенное в статье А.С. Москвина и др. (A.S.Moskvina et al Hyperfine Interactions 1 (1975) 265-281) и содержащее в явном виде зависимость от угла сверхобменной связи $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$.

Отмеченные недостатки не являются принципиальными и не влияют на общую высокую оценку представленной работы. Если оценивать диссертацию по полученным физическим результатам в области физики магнитных явлений, следует признать, что с этой точки зрения она полностью отвечает квалификационным требованиям к диссертационным исследованиям докторского уровня. В ходе исследований продемонстрирована полезность и мощь метода ЯМР при исследовании особенностей распределения спиновой и зарядовой плотности, зарядового, магнитного и орбитального упорядочения в соединениях с сильными электронными корреляциями, установления закономерностей их изменения в зависимости от температуры и магнитного поля. Совокупность выполненных исследований указывает высокую теоретическую квалификацию автора при анализе сложных спектров ЯМР.

Работа имеет хорошую апробацию – полученные в диссертации результаты и выводы обсуждались на многочисленных конференциях, совещаниях и семинарах, по результатам исследований опубликовано 23 статьи в отечественных международных журналах, включённых ВАК в Перечень ведущих рецензируемых журналов.

Содержание диссертации А. П. Геращенко полностью отвечает пункту 2 «Экспериментальные исследования магнитных свойств и состояний веществ различными методами, установление взаимосвязи этих свойств и состояний с химическим составом и

структурным состоянием, выявление закономерностей их изменения под влиянием различных внешних воздействий» и пункту 4 «Исследование явлений, связанных с взаимодействием различного рода электромагнитных излучений и потоков элементарных частиц с магнитными моментами вещества или его структурных составляющих: атомов, атомных ядер, электронов (парамагнитный, ферромагнитный, ядерный магнитный, ядерный гамма резонансы и др.)» Паспорта научной специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений.

Результаты диссертации А. П. Геращенко будут безусловно полезны для таких признанных российских научных центров как Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН и Институт естественных наук и математики Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина (г. Екатеринбург), Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе (г. Санкт-Петербург), Институт физики имени Л. В. Киренского СО РАН (г. Красноярск).

Диссертация Геращенко Александра Павловича «Спектроскопия ЯМР в исследованиях электронных и магнитных свойств сильно коррелированных систем» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой получены новые результаты. По актуальности темы исследования, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов, обоснованности выводов и положений, представленная диссертационная работа соответствует требованиям пункта 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Геращенко Александр Павлович, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений

Диссертационная работа обсуждена на заседании объединенного научного семинара лаборатории статистики и кинетики процессов, лаборатории физической химии металлургических расплавов, лаборатории порошковых, лаборатории композиционных и нано-материалов и лаборатории и лаборатории аналитической химии ИМЕТ УрО РАН (протокол N3 (243) от 3.04. 2019.

Отзыв подготовлен доктором физ.-мат. наук, ведущим научным сотрудником лаборатории статистики и кинетики процессов ИМЕТ УрО РАН Митрофановым Валентином Яковлевичем.

Ведущий научный сотрудник

доктор физ.-мат. наук

Тел.: +7(343) 232-91-56

Подпись доктора физ.-мат.наук В.Я.Митрофанова заверяю.

Ученый секретарь Института металлургии УрО РАН,

кандидат химических наук

Митрофанов В.Я.

Долматов А.В.

05.04.2019

С отзывом ознакомлен

10.04.2019

/А.П.Геращенко/

Полное наименование: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Краткое наименование: ИМЕТ УрО РАН

Адрес: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

Телефон: (343) 267-91-24, факс: 267-91-86

E-mail: admin@imet.mplik.ru

Основные научные направления:

- строение и физико-химические свойства металлических и оксидных расплавов и твердых растворов, разработка теории конденсированного состояния вещества;
- теоретические основы пирометаллургических, электротермических, гидрометаллургических, газофазных процессов производства металлов, сплавов металлических порошков композиционных материалов и покрытий, в том числе наноразмерных и объемно наноструктурированных;

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация:

1. V. Ya. Mitrofanov, A.Ya. Fishman, D.S. Tsukerblat. Mechanism for nonuniform broadening of the NMR spectrum of orbitally degenerate centers in crystals with mixed-valence ions. JETP Lett.–1994. –V. 59.–P. 45-49.
2. В.Я. Митрофанов, А. Я. Фишман, А. А. Шемяков. Эффект динамического сужения спектра ЯМР ян-теллеровских ионов Mn^{3+} в литиевом феррите. Письма в ЖЭТФ. –1995.–Т. 61.– С. 570-574.
3. В.Я. Митрофанов, В. П. Пашенко, В. К. Прокопенко, А. Я. Фишман, А. А. Шемяков. Спектр ЯМР ян-теллеровских ионов Cu^{2+} в феррошпинелях. ФТТ.–1995. –Т. 37.–С. 1220-1224.
4. M. A. Ivanov, V. Ya. Mitrofanov, A.Ya. Fishman. The NMR Spectrum of Quadrupole Centers in an Antiferromagnet. Appl. Magn. Reson. –1999. –V. 16.–P. 493-498.
5. V. Ya. Mitrofanov, A.Ya. Fishman, A.A. Shemyakov. Dynamic contraction of the NMR spectrum of Jahn-Teller Mn^{3+} ions in a lithium ferrite. JETP Lett.–1995. –V. 81.–P. 581-585.
6. S.A. Uporov, V. Ya. Mitrofanov, O.M. Fedorova, A.M. Yankin. Influence of thermal processing on magnetotransport characteristics of $NdSr_2Mn_2O_{7+\delta}$. Materials Research Bulletin, 2015, V.7; p. 67.
7. A. M. Yankin, A.V. Fetisov, O. M. Fedorova, S.A. Uporov, V.Ya. Mitrofanov, Influence of oxygen non-stoichiometry on physical properties of $NdSr_2Mn_2O_{7+\delta}$. Journal of Rare Earths, 2015, V. 33, p. 282-288.
8. S. A. Uporov, V. Ya. Mitrofanov, O. M. Fedorova, A. Ya. Fishman, Magnetic properties of mechanically activated $SmMnO_3$ powders // Journal of materials science, 2013, V. 48, Issue: 21, p. 7673-7678.T.A.
9. A.Y. Fishman, T.E. Kurennykh, V.Y. Mitrofanov, E.A. Pastukhov, S.A. Petrova, S.A. Uporov, V.B. Vykhodets, R.G. Zakharov, Mechanical Activation of Mn-O Oxides: Structural Phase Transitions, Magnetism and Oxygen Isotope Exchange, Diffusion Foundations 1 (2014) 175-197.
10. S. A. Uporov, V. Ya. Mitrofanov, O. M. Fedorova, A. Ya. Fishman, Magnetic properties of mechanically activated $SmMnO_3$ powders // Journal of materials science, 2013, V. 48, Issue: 21, p. 7673-7678.T.A.
11. S. A. Uporov, V. Ya. Mitrofanov, O. M. Fedorova, A. Ya. Fishman, Magnetic properties of mechanically activated $SmMnO_3$ powders // Journal of materials science, 2013, V. 48, Issue: 21, p. 7673-7678
12. V. Mitrofanov, S. Estemirova, G. Kozhina Effect of oxygen content on structural, magnetic and magnetocaloric properties of $(La_{0.7}Pr_{0.3})_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.9}Co_{0.1}O_{3\pm\delta}$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, V. 476, P. 199-206.
13. Uporov S., Estemirova S., Bykov V., Mitrofanov V. Magnetic Properties of Al-Gd-TM Glass-Forming Alloys// Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science. V. 47A. N 1. P. 39-47. 2016.
14. Estemirova S., Mitrofanov V., Kozhina G., Fetisov A. Phase relationship, structural and magnetic properties of Nd-deficient $Nd_{0.95-x}Ca_xMnO_{2.93}$ (+/-) (δ) Journal of Magnetism and Magnetic Materials. V. 399. P. 32-40. 2016.

15. Merkulov D., Badelin A., Karpasyuk V., Estemirova S. Mechanisms of substituting quadrivalent ions influence on the properties of La-Sr Manganites // Acta Physica Polonica A. 2015. T. 127. № 2. С. 248-250.

16. A.V. Fetisov, G.A. Kozhina, S.Kh. Estemirova, V.Ya. Mitrofanov On the room-temperature aging effects in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ // Physica C: Superconductivity and its Applications, 2015, V. 515, pp. 54-61.

Ученый секретарь Института металлургии УрО РАН,
кандидат химических наук

Долматов А.В.

