

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.

Системы с сильными электронными корреляциями интенсивно изучаются последние десятилетия. Наличие в них сильно взаимодействующих спиновой, зарядовой и орбитальной подсистем определяет богатое разнообразие их свойств. Исследование сильнокоррелированных систем является важнейшим научным направлением в физике магнитных явлений и привлекает внимание как теоретиков, так и экспериментаторов. Таким образом, тема данной диссертационной работы является, безусловно, актуальной с точки зрения фундаментальной науки. Сильная взаимосвязь магнитных, диэлектрических, транспортных и калориметрических свойств в таких системах делает их чрезвычайно привлекательными с прикладной точки зрения.

Диссертационная работа Александра Павловича Геращенко является результатом его двадцатилетней экспериментальной работы, проведенной методом ЯМР спектроскопии. Очень большой объем результатов вошедших в диссертацию определил основную трудность при ее написании. Результаты описаны очень кратко, что делает прочтение диссертации весьма непростой задачей.

Содержание диссертационной работы изложено на 256 страницах печатного текста, включающего введение, пять глав, заключение и список литературы.

Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования, определяется цель и задачи данной работы, формулируется степень новизны, научной и практической значимости результатов, приводятся сведения об апробации работы на научных конференциях различного уровня, отмечается личный вклад автора.

В первой главе приводится краткий литературный обзор, обсуждаются такие темы как: особенности структуры и магнитных свойств, орбитальное и зарядовое упорядочение, фазовое расслоение в манганитах, особенности магнитной структуры магнетиков с геликоидальной структурой LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 .

Вторая глава «Методы и аппаратура ЯМР эксперимента» посвящена описанию особенностей аппаратуры и экспериментальных методов, использованных при выполнении данной работы. Автор принимал непосредственное участие в модернизации спектрометров,

им была разработана и реализована полностью автоматизированная система ЯМР измерений; перестраиваемая в широком диапазоне частот ячейка. Особое внимание хотелось бы уделить описанному в данной главе оригинальному методу измерения скорости спин-решеточной релаксации, стимулирующей одноэкспоненциальный релаксационный процесс в спин-системе ядер с ядерным спином $I > 1/2$. Данный метод может быть хорошим инструментом для исследования неоднородного состояния в образце, в частности, в системах с сильными корреляциями.

К сожалению, в диссертации не обсуждаются пределы применимости этой методики. При каких величинах T_1 такая методика может быть эффективна?

Третья глава «Методы определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия». В данной главе рассмотрены предложенные методы определения компонент тензора магнитного и квадрупольного взаимодействия методом ядерного магнитного резонанса. Рассмотрена теоретическая база, необходимая при компьютерном моделировании спектров ЯМР. Автором создана программа для анализа формы линий ЯМР Simul, которая работает в операционной системе Windows и зарегистрирована в Российском агентстве по патентам. В качестве демонстрации работы этой программы автором приведены спектры ЯМР на ядрах немагнитных ионов $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li , ^{23}Na в соединениях LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой. Подбором параметров, определяющих ориентацию спиновых плоскостей и величин магнитных моментов структуры, автором продемонстрирована возможность описать экспериментальные спектры и сделать предположения касающиеся поворота спиновых плоскостей при приложении внешнего статического поля.

Четвертая глава «Зарядовое и орбитальное упорядочение в манганитах по данным ЯМР». В данной главе приводится исследование зарядового и орбитального упорядочения в манганитах с половинным допированием, таких как: $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, и обсуждается эволюция зарядового и орбитального упорядочения при переходе из парамагнитной фазы в состоянии зарядового беспорядка в антиферромагнитно упорядоченную фазу в состоянии зарядового и орбитального упорядочения. Автором показано, что эксперименты по ядерному магнитному резонансу на ядрах кислорода могут обеспечивать убедительный зонд для выявления особенностей магнитного состояния на атомах марганца, а также орбитального и зарядового упорядочения. Автору удалось экспериментально показать, что для соединения $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ионная модель, представляющая собой чередование в шахматном порядке атомов Mn в плоскости ab, наиболее предпочтительна по сравнению с моделью зенеровских поляронов.

Для соединений $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, обладающих достаточно высокой температурой зарядового упорядочения, экспериментально обнаружено нетипично большое локальное магнитное поле на ядрах висмута, которое является следствием высокой степени гибридизации $t_{2g}(\text{Mn})$ - $6s(\text{Bi})$ орбиталей, что в свою очередь может быть причиной высокой температуры зарядового упорядочения для соединений на основе висмута.

В этой главе также обсуждаются особенности орбитального упорядочения стехиометрического манганита LaMnO_3 . По данным ЯМР ^{17}O и расчетам интегралов перекрытия определено основное состояние волновой функции e_g электрона иона марганца выше и ниже температуры орбитального упорядочения. При прочтении данной главы возникли следующие вопросы и замечания.

- В этой главе экспериментально продемонстрировано, что переход $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ в зарядоупорядоченное состояние размыт по температуре (ЯМР спектры не демонстрируют резкого изменения своей структуры). Вместе с тем на рисунках 4.1, 4.2 приведена величина T_{co} в виде узкой линии. Из каких экспериментов определена температура перехода T_{co} ?
- В описании экспериментов несколько раз указывается, что «все измерения проводились при охлаждении от высокой температуры для избежания эффектов гистерезиса». К сожалению, в тексте не указано, что за гистерезисы имеет в виду автор. Если спектры зависят от истории достижения образцом нужной температуры, то любопытно привести спектры с разной историей, чтобы понять со сколь неравновесной ситуацией автор имеет дело.
- На рисунках 4.2, 4.7 приведены температурные зависимости сдвига и интенсивности линии, соответствующей зарядово-неупорядоченной фазе, полученные из данных на рис. 4.1. Методика получения точек ниже T_{co} непонятна. Например, на рис. 4.1 при $T=210\text{ K}$ соответствующей линии ЯМР не видно.
- На стр. 149 диссертации приводится оценка времени, в течение которого можно считать, что локальные параметры, определяющие спектр ЯМР, не изменяются $\geq 10/(\Delta\omega)=10^{-6}\text{ c}$ ($\Delta\omega$ - расщепление линии). На мой взгляд, это недооцененная величина. Я бы сказал, что данное время, во всяком случае, больше, чем измеренное время спин-решеточной релаксации, T_1 .

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 $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

Интересным и ценным с научной точки зрения результатом, полученным в диссертации, является вывод о том, что в соединении $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ зарождение магнитных кластеров (поляронов) начинает происходить уже в парамагнитной фазе. Данный результат впервые был получен экспериментально и особенно подчеркивает новизну данного исследования.

Одним из наиболее обсуждаемых вопросов в литературе является, какое магнитное состояние формируется при слабом допировании в манганитах: подкошенная структура или неоднородное магнитное состояние с наличием ферромагнитных кластеров. В диссертационной работе установлено, что в соединении $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ скошенная магнитная структура формируется только во внешнем магнитном поле.

Достоверность полученных результатов главным образом обеспечивается их воспроизводимостью, а также тем, что в работе применялись широко апробированные методы записи спектров ЯМР, корректность применения которых гарантирована опытом подобных исследований, накопленным в лаборатории кинетических явлений ИФМ УрО РАН. Следует также отметить, что образцы синтезированы в ведущих научных центрах и были надежно аттестованы.

Выводы об электронной и магнитной структуре для исследуемых классов соединений, полученные в данной работе, **важны и в научном и в практическом плане**. Они дополняют и развивают современные представления о природе орбитального и зарядового упорядочения и фазового расслоения в манганитах, а также о природе возникновения спонтанной электрической поляризации при магнитном упорядочении в низкоразмерных фрустрированных магнетиках, перспективных с точки зрения их практического использования.

В качестве общих замечаний к тексту после прочтения работы можно отметить следующие:

- Текст содержит большое количество жаргонных выражений, например, «угол кантинга», «апикальный кислород», при обсуждении парамагнитной фазы: «соседние ионы марганца антиферромагнитно упорядочены», «наноразмерные магнитные кластеры» и др.

- На многих приведенных записях ЯМР спектров не указаны нулевые уровни сигнала.
- На некоторых рисунках не приведены погрешности (напр. 4.20, 4.21). Описание к некоторым рисункам в их подписях не полное.

Отмеченные выше отдельные недостатки ни в коей мере не снижают общего положительного впечатления от представленной диссертации. В целом диссертация Геращенко А.П. представляет собой самостоятельное и завершенное исследование. Результаты исследования и выводы, представленные в диссертации, позволили существенно прояснить особенности электронной и магнитной структуры оксидов переходных металлов на основе марганца и магнетиков с несоизмеримой спиральной магнитной структурой на основе меди. Работу диссертанта можно рассматривать как новое крупное научное достижение в физике магнитных явлений.

Учитывая актуальность темы проведенных исследований, обоснованность и достоверность всех результатов диссертации, их научную значимость, можно заключить, что работа Геращенко А.П. «Спектроскопия ЯМР в исследованиях электронных и магнитных свойств сильно коррелированных систем» удовлетворяет критериям Положения о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений, а ее автор Геращенко Александр Павлович заслуживает присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук.

Официальный оппонент

Доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник Института
физических проблем им. П.Л.Капицы РАН



Л.Е. Свистов
26 апреля 2019

Адрес служебный: 119334, Москва, ул. Косыгина 2 РАН

Тел.: +7(499)1370998

E-mail: svistov@kapitza.ras.ru

Подпись ведущего научного сотрудника
Л.Е. Свистова заверяю,
Ученый секретарь Института физических
проблем им П.Л.Капицы РАН, кандидат
физико-математических наук



О.А. Андреева

Фамилия И.О.

С отзывом ознакомлен
29.04.2019

 А.П. Геращенко

Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Свистов Леонид Евгеньевич

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

Полное наименование организации: Институт физических проблем им. П.Л.Капицы Российской Академии Наук

Должность: ведущий научный сотрудник

Почтовый адрес: 119334, Москва, ул. Косыгина 2

Тел.: +7(499)1370998

E-mail: svistov@kapitza.ras.ru

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация

1. Magnetic structure of the frustrated $S=1/2$ chain magnet LiCu_2O_2 doped with nonmagnetic Zn // A.A.Bush, N.Büttgen, A.A.Gippius, V.N.Glazkov, L.A.Prozorova, L.E.Svistov, W.Kraetschmer, A.M.Vasiliev, A.Zheludev/Phys.Rev.B88,104411(2013).
2. ESR of the quasi-two-dimensional antiferromagnet CuCrO_2 with a triangular lattice// A.M.Vasiliev, L.A.Prozorova, V.Tsurkan, L.E.Svistov, V.Dziom, A.Shuvaev, A. Pimenov/ Phys.Rev.B88,144403(2013).
3. Magnetic structure and domain conversion of quasi-2D frustrated antiferromagnet CuCrO_2 probed by NMR // Yu.A.Sakhratov, L.E.Svistov, P.L.Kuhns, H.D.Zhou, A.P.Reyes/ ЖЭТФ 146, 1002(2014).
4. Search for a spin-nematic phase in the quasi-one-dimensional frustrated magnet LiCuVO_4 // N.Büttgen, K.Nawa, T.Fujita, M.Hagiwara, P.Kuhns, A.Prokofiev, A.P.Reyes, L.E.Svistov, K.Yoshimura, and M.Takigawa/ Phys.Rev.B 90, 134401 (2014)
5. Magnetic field driven 2D-3D crossover in the $S=1/2$ frustrated chain magnet LiCuVO_4 // L.A.Prozorova, S.S.Sosin, L.E.Svistov, N.Büttgen, J.B.Kemper, A.P.Reyes, S.Riggs, A.Prokofiev, and O.A.Petrenko/ Phys.Rev.B91, 174410(2015).
6. Magnetic phases of the quasi-two-dimensional antiferromagnet CuCrO_2 on a triangular lattice.// Yu.A.Sakhratov, L.E.Svistov, P.L.Kuhns, H.D.Zhou, and A.P.Reyes / Phys. Rev. B94, 094410 (2016).
7. ESR study of the frustrated $S=1/2$ chain magnet LiCuVO_4 in spiral and spin-modulated phases// L.A.Prozorova, L.E.Svistov, A.M.Vasiliev, and A.Prokofiev/ Phys. Rev.B 94, 224402 (2016).
8. Anisotropic exchange in LiCu_2O_2 // Z.Seidov, T.P.Gavrilova, R.M.Eremina, L.E.Svistov, A.A.Bush, A.Loidl, H.A.Krug von Nidda /Phys. Rev.B 95, 224411 (2017).
9. Exotic phases of frustrated antiferromagnet LiCu_2O_2 // A.A.Bush, N.Büttgen, A.Gippius, M.Horvatić, M.Jeong, W.Kraetschmer, V.I.Marchenko, Yu.A.Sakhratov, L.E.Svistov/ Phys.Rev.B97, 054428 (2018).
10. Search for a nematic phase in the quasi-two-dimensional antiferromagnet CuCrO_2 by NMR in an electric field// Yu.A.Sakhratov, J.J.Kweon, E.S.Choi, H.D.Zhou, L.E.Svistov, A.P.Reyes/ Phys.Rev.B97, (2018).
11. Multiferroicity of CuCrO_2 tested by electron spin resonance// S.K.Gotovko, T.A.Soldatov, L.E.Svistov and H.D.Zhou/ Phys. Rev.B97, 094425 (2018).

Ученый секретарь Института физических проблем им. П.Л.Капицы РАН, кандидат физико-математических наук



О.А. Андреева

Фамилия И.О.