

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 004.003.01
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ
ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИФМ УрО РАН) МИНИСТЕРСТВО
НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело №

_____ решение диссертационного совета от 17.05.2019, № 8

О присуждении Геращенко Александру Павловичу, гражданину России, ученой степени доктора физико-математических наук.

Диссертация «Спектроскопия ЯМР в исследованиях электронных и магнитных свойств сильно коррелированных систем» по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений принята к защите 11.02.2019, протокол № 2, диссертационным советом Д004.003.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской Академии наук (ИФМ УрО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 620108, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18, приказы Минобрнауки РФ № 714/нк от 02.11.2012 и № 188/нк от 26.02.2015.

Соискатель Геращенко Александр Павлович, 1970 года рождения, в 1994 году окончил «Уральский ордена Трудового Красного Знамени государственный университет им. А.М.Горького». Решением Государственной экзаменационной комиссии присвоена квалификация «физик» по специальности «Физика». В 1998 году защитил диссертацию по теме «Спиновая восприимчивость сверхпроводника $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8-\delta}$: ЯМР исследования» и решением диссертационного совета Института физики металлов УрО РАН от 19 июня 1998г. присуждена степень кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

В период подготовки докторской диссертации соискатель Геращенко Александр Павлович работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н.Михеева УрО РАН в лаборатории кинетических явлений, в должности старшего научного сотрудника.

Диссертация выполнена в лаборатории кинетических явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н.Михеева Уральского отделения Российской академии наук.

Научный консультант – доктор физико-математических наук Михалев Константин Николаевич является главным научным сотрудником, заведующим лаборатории кинетических явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

- Гиппиус Андрей Андреевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, г.Москва;
- Еремина Рушана Михайловна, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского, г.Казань;
- Свистов Леонид Евгеньевич, доктора физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института физических проблем им. П.Л.Капицы РАН, г.Москва

дали положительные отзывы о диссертации А.П. Геращенко.

Ведущая организация «Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения РАН» в своем положительном заключении, подписанным Митрофановым Валентином Яковлевичем, доктором физико-математических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории статики и кинетики процессов Института металлургии УрО РАН указала, что «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».

Соискатель имеет 55 опубликованных в рецензируемых научных изданиях и индексируемых системой цитирования Web of Science, в том числе по теме диссертации 23 работы. Общий объем научных изданий 45 печатных листа.

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 неоднородностях в допированных манганитах. Предложены и апробированы методы определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия по данным ЯМР экспериментов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. ^{17}O NMR study of the doped electrons in lightly oxygen-deficient cubic SrMnO_3 / A. Trokiner, S. Verkhovskii, Z. Volkova, A. Gerashenko, K. Mikhalev, A. Germov, A. Yakubovskii, A. Korolev, B. Dabrowski, A. Tyutyunnik // Phys. Rev. B. — 2016. — May. — Vol. 93. —P. 174413–174423.
2. Ядерный магнитный резонанс в манганитах / К.Н. Михалев, З.Н. Волкова, А.П. Геращенко // Физика металлов и металловедение. — 2014. — Том. 115.—С. 1204–1226.
3. Melting of the orbital order in LaMnO_3 probed by NMR / A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Gerashenko, Z. Volkova, O. Anikeenok, K. Mikhalev, M. Eremin, L. Pinsard-Gaudart // Phys. Rev. B. — 2013. — Mar. —Vol. 87.—P. 125142–125148.

4. Магнитная структура низкоразмерного мультиферроика LiCu_2O_2 : исследование методами ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$, ^7Li . / А.Ф. Садыков, А.П. Геращенко, Ю.В. Пискунов, В.В. Оглобличев, А.Г. Смольников, С.В. Верховский, А.Ю. Якубовский, Э.А. Тищенко, А.А. Буш // Журнал экспериментальной и теоретической физики.—2012.—Том. 142.—С. 753–761.
5. NMR study of a ^{17}O enriched LaMnO_3 stoichiometric crystal / L. Pinsard-Gaudart, A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Gerashenko, N. Dragoe // Solid State Communications. – 2011. – Vol. 151, no. 24. –P. 1968–1971.
6. ^{17}O NMR evidence for vanishing of magnetic polarons in the paramagnetic phase of ceramic CaMnO_3 / S. Verkhovskii, A. Trokiner, A. Gerashenko, Yakubovskii, N. Medvedeva, Z. Litvinova, K. Mikhalev, A. Buzlukov // Phys. Rev. B.—2010.—Apr.—Vol. 81.—P. 144415–144423.
7. Magnetic polarons in antiferromagnetic CaMnO_{3-x} ($x < 0.01$) probed by ^{17}O NMR/ A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Yakubovskii, A. Gerashenko, P. Monod, K. Kumagai, K. Mikhalev, A. Buzlukov, Z. Litvinova, and O. Gorbenko, A. Kaul, M. Kartavtzeva. // Phys. Rev. B.—2009.—Jun.— Vol. 79.—P. 214414–214420.
8. ^{17}O NMR as a conclusive probe of charge-ordering models in half-doped manganites / A. Trokiner, A. Yakubovskii, S. Verkhovskii, A. Gerashenko, D. Khomskii // Phys. Rev. B. — 2006. — Sep. — Vol. 74. — P. 092403–092407.
9. Field-controlled magnetic phase separation in $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$ probed by ^{55}Mn NMR / A. Gerashenko, Y. Furukawa, K. Kumagai, S.Verkhovskii, K.Mikhalev and A.Yakubovskii// Phys. Rev. B. — 2003. — May.— Vol. 67.—P. 184410-1—184410-5
10. Charge and orbital ordering in $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ studied by ^{17}O NMR/ A.Yakubovskii, A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Gerashenko, D. Khomskii // Phys. Rev. B. – 2003. – Feb. – Vol. 67. – P. 064414–064421.

На автореферат диссертации поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные. В них отмечается актуальность темы диссертационной работы, научная новизна полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость. Отзывы без замечаний поступили от: Талзи Евгения Папловича, доктора химических наук, профессора заведующего лабораторией исследования механизмов каталитических реакций Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, г.Новосибирск, Матухина Вадима Леонидовича, доктора физико-математических наук, профессора кафедры Физики Казанского государственного энергетического университета, г.Казань, Поповой Марии Николаевны, доктора физико-

математических наук, главного научного сотрудника Института спектроскопии РАН, г.Троицк.

Замечания и вопросы содержатся в следующих отзывах:

От Жукова Владлена Петровича, доктора физико-математических наук, главного научного сотрудника лаборатории квантовой химии и спектроскопии ФГБУН Института химии твердого тела, г.Екатеринбург.

Замечания:

1. Автор указывает, что в его исследованиях применялись первопринципные теоретические методы изучения электронной структуры и спектров. Между тем, какие-то данные, относящиеся к результатам применения *ab initio* методов к ЯМР спектроскопии в автореферате отсутствуют.
2. Замечу также, что в автореферате имеется ряд ссылок на исследования других авторов, выполненные много лет назад. Возникает вопрос: хорошо ли проработана автором современная литература по ЯМР спектрам изучаемых объектов?

От Мирмельштейна Алексея Владиславовича, доктора физико-математических наук, главного научного сотрудника Отделения экспериментальной физики ФГУП «Российский Федеральный ядерный центр Всероссийский НИИ технической физики им.академика Е.И. Забабахина.

Замечания:

1. В автореферате отсутствует какая-либо информация об аттестации образцов. Возможно, в диссертации приведены соответствующие сведения, но желательно было бы их видеть и в автореферате. В частности, это касается структурных характеристик половинно-допированных манганитов.
2. В таблице 2 автор приводит значения температуры зарядового упорядочения T_{CO} для трех составов половинно-допированных манганитов, причем без погрешности. Думаю, следовало бы указать способ определения этой характеристики или привести ссылки на соответствующие публикации.
3. В четвертой главе автор приходит к заключению, что в соединении $Pt_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ реализуется ионная модель орбитального упорядочения. В рамках этой модели ожидается две неэквивалентные в магнитном отношении позиции кислорода, что, как указывает автор, и наблюдается в эксперименте. Однако низкочастотная часть приведенного спектра на Рисунке 6 автореферата имеет несимметричный вид и может быть представлена в виде суммы (суперпозиции) двух перекрывающихся спектральных линий. В этом случае спектр ЯМР будет описываться тремя линиями, что ставит под вопрос утверждение автора об ионной модели орбитального упорядочения.

От Дзедзисашвили Дмитрия Михайловича, доктора физико-математических наук, заведующего лабораторией теоретической физики Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН.

Замечание:

1. Одно из достоинств данной работы это развитие направления экспериментальных исследований с использованием зонда ЯМР ^{17}O , с помощью которого был получен ряд новых результатов для оксидов на основе марганца. В то же время, в магнитных оксидах LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 такие измерения проведены не были. Подобные эксперименты чрезвычайно информативны, поскольку резко выраженная анизотропия обменных взаимодействий и соответствующих сверхтонких констант обусловлена ковалентностью химической связи металл кислород.

От Ананьев Максима Васильевича, директора Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, доктора химических наук.

Замечания:

1. Каким методом контролировалось содержание изотопов кислорода в образцах, и каковы были чистота и уровень обогащения кислорода для получения оксидов, обогащенных изотопами ^{17}O и ^{18}O ?
2. В четвертой главе обсуждаются температурные зависимости сдвигов на ядрах лантана и кислорода (рисунок 10 и рисунок 11) в соединении LaMnO_3 . Данная зависимость построена на основе спектров ЯМР, приведенных на рисунке 9. Из этого рисунка видно, что при низких температурах одна из линий кислорода начинает перекрываться с линией центрального перехода в спектре лантана. В связи с этим возникает вопрос, каким образом определялись значения сдвигов для ядер кислорода?

Выбор официальных оппонентов доктора физико-математических наук А.А. Гиппиуса, доктора физико-математических наук Р.М. Ереминой и доктора физико-математических наук Л.Е. Свистова, а также ведущей организации обосновывается публикациями оппонентов, тематикой структурного подразделения ведущей организации и публикациями доктора физико-математических наук В.Я. Митрофанова, относящимися к сфере исследований, которым посвящена диссертация.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. Определена пространственная ориентация магнитных моментов в соединениях с несоизмеримой геликоидальной магнитной структурой LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 и их изменения под влиянием внешнего магнитного поля, направленного вдоль различных осей кристалла. Установлены различия пространственных ориентаций магнитных моментов в изоструктурных соединениях LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 .
2. Показано, что для манганитов $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ реализуется модель зарядового упорядочения, представляющая собой чередование в шахматном порядке в плоскости **ab** ионов марганца с электронными конфигурациями $t_g^3 e_g^1$ и t_g^3 . Установлено, что при формировании зарядового упорядочения трехмерное движение e_g электронов преобразуется преимущественно в двумерное в пределах **ab** плоскости.
3. Определен орбитальный состав волновой функции e_g электрона иона марганца в соединении LaMnO_3 как выше, так и ниже температуры орбитального упорядочения ($T_{\text{oo}} = 750$ K). Обнаружена особенность в температурной зависимости магнитного сдвига, свидетельствующая о начале разрушения дальнего орбитального порядка вдоль оси **c** при температуре $T^* = 550$ K.
4. Выполнено прямое детектирование магнитного полярона малого радиуса в антиферромагнитной фазе оксида CaMnO_3 . На основе данных магнитной восприимчивости и изотропного сдвига на ядрах кислорода установлено, что в соединении $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ зарождение наноразмерных магнитных кластеров (поляронов) начинает происходить уже в парамагнитной фазе. Получены оценки времени диффузионных междоузельных перескоков полярона для $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ и $\text{SrMnO}_{3-\delta}$.
5. Методами ЯМР установлено существование неоднородного магнитного состояния в кубических манганитах с разной степенью и типом допирования $\text{SrMnO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$. Установлено, что в $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ скошенная магнитная структура формируется только во внешнем магнитном поле. Показано, что при малом допировании лантаном в соединениях $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ симметрия зарядового окружения

центрального иона (Sr^{2+} , La^{3+}) близка к кубической, что свидетельствует об отсутствии локальных Ян-Теллеровских искажений вблизи лантана.

6. Установлено, что непродолжительная выдержка в магнитном поле $H_0 > 55$ кЭ образца $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, обогащенного изотопом ^{18}O , приводит к фазовому расслоению и сосуществованию ферромагнитных и антиферромагнитных фаз, соотношение которых согласно результатам ЯМР ^{55}Mn зависит от величины приложенного магнитного поля. Для соединения с природным содержанием изотопа кислорода обнаружена только ферромагнитная фаза.
7. Разработаны методы определения компонент тензоров магнитного и квадрупольного взаимодействия по данным ЯМР экспериментов для монокристаллических, ориентированных, поликристаллических образцов соединений в парамагнитном и в упорядоченном состоянии.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что 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 и орбитального упорядочения, а также магнитных неоднородностей в допированных манганитах. Результаты, полученные в этой работе, могут быть использованы при построении теоретических моделей, описывающих фундаментальные свойства систем с сильными электронными корреляциями.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что реализованные в работе экспериментальные методы определения компонент тензоров магнитных сдвигов и градиента электрического поля позволяют получить детальную картину распределения спиновой и зарядовой плотности и могут быть использованы при исследованиях и разработке новых перспективных современных материалов применяемых в микроэлектронных и спинтронных технологиях.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- экспериментальные результаты, полученные с помощью различных широко апробированных методик, с использованием надежно аттестованных образцов, хорошо воспроизводимы; экспериментальные данные корректно обработаны; имеется совпадение ряда результатов измерений с данными, полученными другими исследователями.

- выводы работы не имеют принципиальных расхождений с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными других исследователей.

Личный вклад соискателя включает выбор темы исследования, постановку цели и задач диссертационной работы, разработку и усовершенствование экспериментальных установок, разработку программного обеспечения компьютерного моделирования спектров, системы управления и сбора информации спектрометра ЯМР, измерение значительной части спектров, времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации, анализ и интерпретацию полученных экспериментальных данных, а также обобщение результатов работы в публикациях.

Диссертация «Спектроскопия ЯМР в исследованиях электронных и магнитных свойств сильно коррелированных систем» Геращенко Александра Павловича является научно-квалификационной работой, в которой содержится развитие направления экспериментальных исследований, с помощью которого получены новые данные о формировании зарядового, орбитального упорядочения и магнитных неоднородностей в системах с сильными корреляциями.

Диссертация соответствует критериям Положения о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемых к докторским диссертациям в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями от 21.04.2016 г. № 335.

На заседании 17.05.2019 года диссертационный совет принял решение присудить Геращенко Александру Павловичу ученую степень доктора физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 01.04.11 – Физика магнитных явлений, 7 докторов наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного

состояния, 5 докторов наук по специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – нет, проголосовали: за – 16, против – 0, недействительных бюллетеней – 2.

Председатель диссертационного совета,
доктор физ.-мат. наук, академик РАН

В.В. Устинов

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физ.-мат. наук

Т.Б. Чарикова

20 мая 2019 г.