

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФИЦ КНЦ СО РАН

А. Шпедт

« 03 » июня 2024 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Гончарь Людмилы Эдуардовны «Орбитально-зависимое сверхобменное взаимодействие и его роль в формировании магнитных структур ян-теллеровских псевдоперовскитных манганитов», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.12.

Физика магнитных явлений

### Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Л.Э. Гончарь посвящена теоретическому исследованию взаимосвязи кристаллической, орбитальной и магнитной подсистем кристаллов диэлектрических манганитов через орбитально-зависимое сверхобменное взаимодействие. Актуальность темы диссертации связана с интересом к кристаллам на основе манганитов, проявляющих разнообразие магнитных структур, в том числе несоразмерные и фрустрированные магнитные упорядочения. Описание орбитальных и магнитных структур сильнокоррелированных соединений, какими являются манганиты, из первых принципов требует больших вычислительных мощностей. При этом возникают трудности при определении неколлинеарных магнитных структур и структур с большим количеством магнитных подрешеток. Поэтому создание простой модели сверхобмена, учитывающей кристаллическую, орбитальную и зарядовую структуры и позволяющей описание многоподрешеточной магнитной структуры, является важным для предварительных расчетов и для описания многочисленных экспериментов.

### Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и двух приложений. Общий объем работы составляет 265 страниц, включая 76 рисунков и 42 таблицы. Список цитируемой литературы состоит из 187 наименований.

Во **введении** сформулированы основные цели работы, обоснована актуальность темы диссертации, обсуждена теоретическая и практическая значимость результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора.

В **первой главе** изложена модель взаимосвязи кристаллической и орбитальной структур ян-теллеровских манганитов, сформулирована полуфеноменологическая модель орбитально зависимого сверхобменного взаимодействия в манганитах для разных пар ионов  $Mn^{3+}-Mn^{3+}$ ,

$Mn^{3+}-Mn^{4+}$ ,  $Mn^{4+}-Mn^{4+}$  в октаэдрическом кислородном окружении, в конфигурации «общий узел». Отмечена возможность смены знака сверхобменных параметров в зависимости от орбитального и зарядового состояния пары.

Во **второй главе** приведен обзор методик нахождения магнитных структур и спектра спиновых возбуждений во многоподрешеточном магнетике. Выполнена адаптация моделей для случая произвольного количества магнитных подрешеток.

В **третьей главе** исследованы орбитальные и магнитные структуры манганитов с общей формулой  $RMnO_3$ , где для  $R=La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  кристалл имеет орторомбическую структуру, для  $R=Bi^{3+}$  кристалл имеет моноклинную структуру. Для орторомбических манганитов исследована орбитальная структура и ее влияние на магнитное упорядочение и спектры магнитного резонанса и спиновых волн. Проведена симметричная классификация магнитных структур. На примере  $LaMnO_3$  смоделировано влияние давления и немагнитного замещения ионов  $Mn^{3+}$  на орбитальную и магнитную структуры. Для  $BiMnO_3$  показано влияние квадратичных вкладов и вкладов от вторых соседей на электронно-колебательное взаимодействие, орбитальную и магнитную структуры, на конкуренцию сверхобменных взаимодействий ближайших магнитных соседей.

В **четвертой главе** рассмотрены зарядово-упорядоченные манганиты с половинным замещением редкоземельного иона неивалентной щелочноземельной примесью. Исследована орбитальная структура и ее зависимость от кристаллических искажений ближайшего окружения ионов  $Mn^{3+}$ . Исследовано влияние орбитальной структуры на магнитную структуру и спектры спиновых волн. Проведена симметричная классификация магнитных структур. Показана решающая роль орбитальной структуры в формировании ферромагнитных зигзагов в рамках  $CE$ -структуры. Отмечено, что обменное взаимодействие и магнитная одноионная анизотропия на ионах  $Mn^{3+}$  приводят наведенной магнитной анизотропии на ионах  $Mn^{4+}$ .

В **пятой главе** рассмотрены зарядово-упорядоченные манганиты с большой концентрацией неивалентной щелочноземельной примеси ( $x=2/3$ ,  $3/4$ ,  $4/5$ ). Исследована орбитальная структура и ее зависимость от кристаллических искажений ближайшего окружения ионов  $Mn^{3+}$  в рамках орбитально-зарядовых структур типа «вигнеровский кристалл». Исследовано влияние орбитальной структуры на магнитную структуру и спектры спиновых волн. Показано, каким образом конкуренция сверхобменных взаимодействий между ближайшими соседями приводит к тримерно-страйповой магнитной структуре. Предсказаны три направления частичного спин-флор перехода под действием внешнего магнитного поля.

В **заключении** сформулированы основные выводы работы.

В **приложениях** выполнено подробное описание параметров модели орбитально-зависимого сверхобменного взаимодействия и одноионной анизотропии.

### **Научная новизна результатов диссертационной работы**

1. Впервые предложена простая количественная модель орбитально-зависимого сверхобменного взаимодействия, позволяющая описание магнитных структур и спектров магнитных возбуждений для псевдоперовскитных диэлектрических манганитов исходя из кристаллической структуры. Описаны зарядово-орбитально-магнитные структуры диэлектрических псевдоперовскитных манганитов в рамках заданной кристаллической структуры с точки зрения единого подхода, которые коррелируют с имеющимися экспериментами.

2. Построены фазовые диаграммы магнитных структур в зависимости от орбитального состояния при неизменной симметрии орбитального упорядочения; описаны количественные характеристики магнитных структур ряда диэлектрических манганитов, в том числе зарядово-упорядоченных, предсказаны низкоразмерный магнетизм и конкуренция обменного взаимодействия за счет ближайших магнитных соседей.

3. Дана теоретическая интерпретация спектров спиновых волн и антиферромагнитного резонанса в рассмотренных соединениях, угловые и полевые зависимости резонансных частот от внешнего магнитного поля. Предложены методы использования зависимостей спектра антиферромагнитного резонанса для уточнения магнитной структуры, образовавшейся как результат конкуренции обменных взаимодействий.

4. Описаны механизмы влияния внешнего гидростатического давления и немагнитного допирования на магнитную структуру и температуру Нееля в манганите лантана. Показана решающая роль орбитального состояния подрешетки марганца в этих механизмах.

5. Предложена примерно-страйповая магнитная структура для высокодопированных зарядово-упорядоченных манганитов ( $x = 2/3, 3/4, 4/5$ ) в рамках зарядово-орбитального упорядочения типа «вигнеровский кристалл». Объяснена магнитная структура для манганита с  $x = 2/3$ . Предсказаны многоподрешеточные магнитные структуры для манганитов с  $x = 3/4, 4/5$ .

#### **Достоверность результатов и обоснованность выводов**

Достоверность представленных результатов обеспечивается применением широко апробированных методов расчета магнитных структур и спектров магнитных возбуждений, симметричным подходом, отсутствием существенных противоречий с исследованиями других авторов.

#### **Теоретическая и практическая значимость полученных результатов**

Теоретическая значимость работы состоит в создании модели, учитывающей особенности кристаллической, орбитальной и зарядовой структур. В данной модели получены магнитные структуры диэлектрических манганитов. Модель и результаты моделирования также могут быть применены для исследования свойств других ян-теллеровских магнетиков, в том числе многоподрешеточных, или при применении манганитов в различных составах. Практическая значимость работы состоит в возможности пополнения баз данных предсказанными магнитными структурами.

#### **Замечания по диссертационной работе**

1. Особенность диссертационной работы, состоит в том, что читатель узнает очень много интересного о структурной и магнитной физике манганитов. Эти соединения являются уникальными ян-теллеровскими материалами, в них играют роль такие магнитные взаимодействия, как сверхобмен и антисимметричное взаимодействие Дзялошинского-Мория. За счет этих взаимодействий в манганитах автором могли быть обнаружены некоторые интересные особенности. Однако обменный гамильтониан используемый в работе один и тот же независимо от того с каким конкретно материалом он имеет дело. Это особенно бросается в глаза при использовании автором гамильтониана сверхобмена и взаимодействия Дзялошинского-Мория для материалов с замещением. Мы думаем, что использование как правил Гуденафа-Канамори, так и вида антисимметричного обмена в этом случае требуют внимательности. Действительно, между неэквивалентными ионами (центр симметрии в паре отсутствует) ненулевое антисимметричное взаимодействие возможно, но где в гамильтониане Дзялошинского-Мория параметр, учитывающий меру их неэквивалентности, например, по спине [1]?

[1] Vladimir A. Gavrichkov, Semen I. Polukeev, and Sergey G. Ovchinnikov, Contribution from optically excited many-electron states to the superexchange interaction in Mott-Hubbard insulators, Phys Rev B 95, 144424 (2017).

2. К сожалению, в диссертации даже не упоминаются иные родственные соединения, с магнитными фрустрациями. Например, хантиты-мультиферроики [2], где экспериментально установлено, что именно фрустрированные магнитные сверхобменные взаимодействия приводят к возникновению электрической поляризации.

[2] J. E. Hamann-Borrero, S. Partzsch, S. Valencia, C. Mazzoli, J. Herrero-Martin, R. Feyerherm, E. Dudzik, C. Hess, A. Vasiliev, L. Bezmaternykh, B. Buchner, and J. Geck, Phys Rev Lett 109, 267202 (2012).

3. Несмотря на сложную физику рассматриваемых материалов – манганитов с эффектом Яна-Теллера, обращает на себя наличие в работе большого количества допущений и ограничений, например, о локализации носителей. Однако даже в диэлектрических материалах механизм сверхобмена Крамерса-Андерсона возможен только при отличной от нуля вероятности переноса электрона (дырки) с одного магнитного иона на другой, при этом электрон-дырочная пара носит виртуальный характер, а магнитное взаимодействие возникает с учетом четных степеней в теории возмущения по таким процессам.

4. Да, действительно, температуры орбитального упорядочения превышают температуры установления магнитного порядка, что дает автору выстроить соответствующую последовательность применения методов анализа в данных материалах. Однако вывод гамильтониана сверхобменного взаимодействия с учетом ян-теллеровских эффектов все-таки отсутствует. Это не заметно, когда система ионов находится в минимуме адиабатического потенциала, и модель с зависимостью от статических углов, используемая автором работы, справедлива. Ян-теллеровские структуры могут и не испытывать спонтанное нарушение симметрии. Видимо, с учетом экситонов, смешивающих активные в эффекте Яна – Теллера состояния, сверхобменное взаимодействие для пары таких магнитных ионов не имеет простой гейзенберговский характер.

5. Все-таки самые актуальные и необычные свойства манганитных материалов, такие как колоссальное магнетосопротивление [3] и спиновая поляризация носителей (спинтроника) [4], не очень хорошо согласуются с выбором диэлектрических манганитов в качестве предмета исследования.

[3] D.S. Dessau, Z.-X. Shen, Direct Electronic Structure Measurements of the Colossal Magnetoresistive Oxides, Chapter in Colossal Magnetoresistive Oxides, Ed. Y.Tokura, pp.1-35 (1998).

[4] Scott A. Chambers and Robin F.C. Farrow, New possibilities for ferromagnetic semiconductors, MRS bulletin p.729-733 (October 2003).

6. В работе справедливо отмечено, и это хорошо известно, что перовскитные материалы могут обладать не только искаженными октаэдрами, но часто демонстрируют повороты и наклоны [5] октаэдров. Причем, эти степени свободы также оказываются активными в эффекте Яна-Теллера [6], но в работе об этом ничего не сказано.

[5] Glazer, A. M. A brief history of tilts, Phase Transitions, 84, pp. 405– 420 (2011)

[6] Rukhshanda Naheed, M. Ahsan Zeb and Kashif Sabeeh, Jahn-Teller effect with rigid octahedral rotations in perovskites, Phys. Rev. B, 109, p.115138 (2024).

7. Встречаются немногочисленные опечатки:

7.1. На стр. 64: «В книге [98] к одной магнитной подрешетке относят все магнитные атому, магнитные моменты которых могут быть совмещены трансляциями, содержащимися среди элементов симметрии кристалломагнитной решетки.»

7.2. На стр.78-79: «... и зонные расчеты [30, 32]. встречаются комплексные подходы, объединяющие обменное взаимодействие, орбитальную структуру и ян-теллеровские искажения».

7.3. На стр. 129: «... Используя измерения Д.П. Козленко (работа [A10]), этот показатель имеет большую величину, чем в работе [138]: ...».

7.4. На стр. 139: «... Таким образом, к главе показано, что орбитальная зависимость обменного взаимодействия позволяет описать ...» и так далее.

#### **Заключение (выводы о работе)**

Перечисленные замечания не умаляют научную значимость диссертационной работы, их можно воспринимать как пожелания на постановку задач для будущих исследований. Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой завершённую, научно-квалификационную работу, вносящую заметный вклад в развитие актуального научного направления, связанного с изучением свойств магнитных ян-теллеровских

материалов – манганитов и возможностей их применения. В рамках предлагаемой модели, соискателем решена задача о взаимосвязи упорядочений магнитной, орбитальной и зарядовой природы, а новые научные результаты значительно расширили наши представления в этой области физики уникальных магнитных материалов.

Диссертацию приятно читать, она хорошо иллюстрирована. Везде прослеживается последовательность и логичность использованных методов и приближений. Построенная полуфеноменологическая модель исследований орбитально-зависимого сверхобмена для семейства манганитов выглядит правдоподобно и убедительно. Результаты, несомненно, обладают новизной, имеют потенциал дальнейшего развития на другие ян-теллеровские материалы.

В целом, диссертация «Орбитально-зависимое сверхобменное взаимодействие и его роль в формировании магнитных структур ян-теллеровских псевдоперовскитных манганитов» удовлетворяет всем критериям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени доктора наук и установленным в «Положении о присуждении ученых степеней» №842 от 24 сентября 2013 года (с последующими изменениями), а ее автор Гончарь Людмила Эдуардовна заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений.

Доклад Гончарь Людмилы Эдуардовны по материалам диссертационной работы заслушан и обсужден на семинаре отдела ФМЯ Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН, протокол № 4 от «31» мая 2024 г.

« 03 » июня 2024 г.

д.ф.-м.н., ст. научный сотрудник,

в.н.с. лаб. ФМЯ, Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН

Гавричков Владимир Александрович,

\_\_\_\_\_ (подпись)

Директор Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН,

д.ф.-м.н., доцент, Д. А. Балаев

М.П.

\_\_\_\_\_ (подпись)

*С отзывом ознакомлена 03 июня 2024  
(Л.Э.Гончарь)*

### Сведения о ведущей организации

по диссертации Гончарь Людмилы Эдуардовны «Орбитально-зависимое сверхобменное взаимодействие и его роль в формировании магнитных структур ян-теллеровских псевдоперовскитных манганитов», представленную на соискание ученой степени *доктора* физико-математических наук по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений

1.	Полное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»
2.	Сокращенное наименование организации	ФИЦ КНЦ СО РАН
3.	Организационно-правовая форма организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
4.	Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
5.	Адрес организации	660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50
6.	Телефон/факс организации	+7 (391) 243-45-12/ +7 (391) 290-53-78
7.	Адрес электронной почты организации	fic@ksc.krasn.ru
8.	Адрес официального сайта организации в сети Интернет	<a href="https://ksc.krasn.ru/">https://ksc.krasn.ru/</a>
9.	Руководитель организации	Шпедт Александр Артурович
10.	Наименование профильного структурного подразделения, занимающегося проблемами диссертации	Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, отдел ФМЯ
11.	Сведения о лице, утверждающем отзыв ведущей организации	Директор ФИЦ КНЦ СО РАН, член-корреспондент РАН, доктор сельскохозяйственных наук, Шпедт Александр Артурович
12.	Сведения о составителях отзыва из ведущей организации	Гавричков Владимир Александрович, д.ф.-м.н., ст. научный сотрудник, в.н.с. лаб. ФМЯ, Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН; Дмитрий Александрович Балаев, д.ф.-м.н., доцент, директор Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
13.	Список основных публикаций работников структурного подразделения, составляющего отзыв, за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций):	1. Gavrichkov V.A., Polukeev S.I., Ovchinnikov S.G. Cation spin and superexchange

interaction in oxide materials below and above spin crossover under high pressure // Physical Review B, **101**(9) 094409 (2020).

2. Mikhaylovskiy R.V., Huisman T.J., Gavrichkov V.A., Polukeev S.I., Ovchinnikov S.G., Afanasiev D., Pisarev R.V., Rasing Th., and Kimel A.V., Resonant pumping of d-d crystal field electronic transitions as a mechanism of ultrafast optical control of the exchange interactions in iron oxides // Physical Review Letters. – 2020. – Т. 125. – №. 15. – С. 157201

3. Vladimir A. Gavrichkov , Alexandr V. Malakhovskii, and Sergey G. Ovchinnikov, Effect of optical  $f$ - $f$  excitations on the Nd-Fe exchange interaction in Nd ferroborate with multiferroic properties, Physical Review B **104**, 064445 (2021).

4. Vladimir A. Gavrichkov and Semyon I. Polukeev, Magnetic Interaction in Doped 2D Perovskite Cuprates with Nanoscale Inhomogeneity: Lattice Nonlocal Effects vs. Superexchange // Condens. Matter, **7**, 57 (2022).

5. Vladimir A. Gavrichkov, Semyon I. Polukeev, Lattice source for charge and spin inhomogeneity in 2D perovskite cuprates // Physica B: Condensed Matter, **673**, 415457 (2024)

6. Gavrichkov V. A., Doped Mott-Hubbard materials with a low quasiparticle transparency // Physical Review B **109**, 125139 (2024).

« 03 » июня 2024 г.

Директор Института физики им. Л.В. Киренского  
Сибирского отделения Российской академии наук –  
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,  
д.ф.-м.н., доцент, Д. А. Балаев \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ (подпись)

Директор ФИЦ КНЦ СО РАН,  
чл.-корр. РАН, А. А. Шпедт \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ (подпись)

