

## ОТЗЫВ

официального оппонента 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.

Новые квантовые материалы имеют широкие перспективы для применения в области хранения информации, квантовых компьютерах, маломощной электроники и спинтроники. Поэтому изучение своеобразных квантовых явлений в новых квантовых материалах являются горячей точкой в области физики магнитных явлений. Диссертация Гончарь Людмилы Эдуардовны посвящена теоретическому исследованию магнитных структур ян-теллеровских псевдоперовскитных манганитов:  $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  при  $x = 0, 1/2, 2/3, 3/4, 4/5, \text{ReA}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ , основываясь на модели орбитально-зависимого сверхобменного взаимодействия, с учетом кристаллической, зарядовой и орбитальной структур. В диссертации точно определяются коэффициенты смешивания орбитальной волновой функции ионов марганца в модели вибронного (электронно-колебательного) и сверхобменного взаимодействий. Из-за отсутствия принципиальной возможности прямого наблюдения за распределением электронной плотности заряда простая количественная модель орбитальной зависимости магнитной структуры диэлектрических ян-теллеровских манганитов позволяет рассчитать магнитные поля спин-флоп переходов, параметры обменного взаимодействия между спинами и особенности орбитального упорядочения, частотную и угловую зависимость спин-волнового резонанса.

В связи с этим проведенные Гончарь Людмилой Эдуардовной теоретические исследования ян-теллеровских псевдоперовскитных манганитов  $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  при  $x = 0, 1/2, 2/3, 3/4, 4/5, \text{ReA}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ , являются актуальными как в теоретическом, так и в прикладном аспектах.

### Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой и авторской литературы. Общий объем работы составляет 265 страницы, включая 76 рисунков, 42 таблиц, двух приложений и библиографию из 187 наименований.

Во **введении** представлена актуальность, сформулированы положения на защиту, обозначены задачи и цели диссертационной работы.

В первой главе рассмотрены микроскопические механизмы взаимосвязи орбитальных и магнитных степеней свободы для 3d-ионов в октаэдрическом окружении лигандов псевдоперовскитного кристалла. Приведены возможные искажения  $t_{1g}$ -типа локального октаэдрического кислородного окружения ионов  $Mn^{3+}$  первых и вторых соседей и базис расчета ян-теллеровских искажений.

Во второй главе описаны особенности расчета спектров магнитных возбуждений многоподрешеточных магнетиков, рассмотрение в приближении молекулярного поля, методика получения частотной зависимости спиновых волн.

В третьей главе приведены результаты оригинального изучения магнитной структуры манганитов  $LaMnO_3$  и  $BiMnO_3$ . Главным достоинством этой главы является теоретическое моделирование магнитной структуры на основе представления упорядочений в модели четырех и 16-ти магнитных подрешеток в зависимости от угловых параметров орбитальной структуры  $LaMnO_3$  и  $BiMnO_3$ . Рассмотрен механизм магнитного упорядочения структур с учетом электронно-колебательных взаимодействий со вторыми соседями и его влияния на стабилизацию ферромагнитного упорядочения.

Гончарь Л.Э. теоретически проведено моделирование спектров антиферромагнитного резонанса для манганита лантана с учетом неколлинеарных компонент магнитной структуры, оценены значения критических магнитных полей, которые составили  $H_{c1} = 19$  Тл,  $H_{c2} = 52,5$  Тл,  $H_{c3} \sim 100$  Тл для  $LaMnO_3$ . Получено теоретическое описание зависимости суммарной намагниченности от внешнего магнитного поля, качественно и количественно описывающие экспериментальные данные. Сделаны логичные предположения, позволившие рассчитать дисперсионные зависимости спектров спиновых волн в  $LaMnO_3$ , которые идеально согласуются с данными из рассеивания нейтронов. В рамках модели среднего поля получены температурные зависимости частот магнитного резонанса для  $LaMnO_3$ .

Предложена модель скошенной антиферромагнитной структуры для соединения  $LaMnO_3$ , легированного немагнитной примесью галлия.

В четвертой главе приведены результаты оригинального исследования сверхобменного взаимодействия в кристаллах с чередующимися подрешетками ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ . Автор подробно рассматривает особенности магнитной структуры и ян-теллеровские искажения кислородных октаэдров вокруг ионов  $Mn^{3+}$  в  $R_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$  ( $R=La, Pr, Tb$ ),  $La_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$ ,  $LaSr_2Mn_2O_7$ ,  $LaSr_2Mn_2O_7$ ,  $NdSr_2Mn_2O_7$ ,  $Bi_{1/2}(Ca, Sr)_{1/2}MnO_3$ .

Предложен механизм распределения ян-теллеровских искажений в кристалле благодаря сдвигу иона  $Mn^{4+}$  вдоль оси Z и ян-теллеровское искажение окружения ионов  $Mn^{3+}$ . Получены параметры обменных взаимодействий для  $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ,  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ,  $Tb_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ ,  $Pr_{0.5}Sr_{0.41}Ca_{0.09}MnO_3$ ,  $Bi_{1/2}(Ca,Sr)_{1/2}MnO_3$ ,  $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ ,  $NdSr_2Mn_2O_7$ .

Приведены результаты расчета спектров спиновых волн, которые имеют сложную структуру в связи с использованием шестнадцатиподрешеточной модели для  $Pr_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$ ,  $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ ,  $LaSr_2Mn_2O_7$ ,  $Tb_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$ ,  $La_{1/2}Ca_{1/2}MnO_3$ ,  $Pr_{0.5}Sr_{0.41}Ca_{0.09}MnO_3$  и  $LaSr_2Mn_2O_7$ . Для части вышеперечисленных образцов уже были проведены экспериментальные измерения, и резонансные частоты согласуются с теоретическими оценками, проведенными Людмилой Эдуардовной. Рассчитана величина щели для двух нижних ветвей спектра спиновых волн  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$  —  $\Delta E = 2,33$  мэВ и  $\delta E = 0,91$  мэВ, которая качественно согласуется с экспериментальными значениями. Приведены оценка в зависимости сдвига частот спиновых волн от вида редкоземельного элемента. Рассчитанная зависимость частоты линий антиферромагнитного резонанса согласуется с экспериментальными данными для  $Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ .

В пятой главе рассчитано сверхобменное взаимодействие в кристаллах с подрешетками ионов  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ , упорядоченными по типу вигнеровского кристалла в соединениях с кратным отношением концентраций трехвалентного и двухвалентного ионов в манганитах  $Re_{1-x}A_xMnO_3$ . На основании предположения, что в кристалле происходит сдвиг лигандов  $e_g$ -типа вследствие кооперативного эффекта Яна – Теллера, который приводит к разным длинам связей Mn–O в октаэдре, а поворотные искажения  $t_{1g}$ -типа приводят к отклонению лигандов от линии Mn–Mn, получены модели орбитального упорядочения в  $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ ,  $La_{1/4}Ca_{3/4}MnO_3$ ,  $Bi_{1/5}Ca_{4/5}MnO_3$ . Высказано предположение, что в рассматриваемых соединениях магнитные структуры состоят из двух блоков: страйпов - тримеров  $Mn^{4+}-Mn^{3+}-Mn^{4+}$  с сильной ферромагнитной связью ( $x=2/3, 3/4, 4/5$ ), и промежуточных страйпов, состоящих из ионов  $Mn^{4+}$ . Рассчитаны обменные взаимодействия между парами ионов марганца  $Mn^{4+}-Mn^{3+}$ ,  $Mn^{3+}-Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}-Mn^{4+}$ .

На защиту вынесено шесть научных положений. Все выводы диссертации хорошо обоснованы и не вызывают возражений.

## Научная повизна и достоверность защищаемых положений

Достоверность полученных данных подтверждается согласием предложенных моделей с экспериментальными результатами, применением апробированных методик теоретических оценок и согласием с результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям.

*Впервые* показано, что увеличение количества подрешеток, связанное с орбитальной структурой, вызывает не только удвоение магнитной ячейки сравнению с моделью двух подрешеток, но и снятие вырождения пар ветвей в Г-точке в  $\text{LaMnO}_3$ , обусловленное орбитальной структурой.

*Впервые* представлена модель, объясняющая изменение характера обменных взаимодействий из антиферромагнитных в ферромагнитные при легировании  $\text{LaMnO}_3$  немагнитной примесью галлия благодаря уменьшению параметра антиферромагнитного обменного взаимодействия между слоями  $J_b$  за счет увеличения обменных ферромагнитных взаимодействий.

*Впервые* рассчитанные параметры орбитальной структуры в перовскитах  $\text{R}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$  для  $\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Tb}$  позволили описать экспериментально наблюдаемую магнитную SE-структуру.

*Впервые* теоретически доказано, что причина существенного различия орбитальной и магнитной структуры  $\text{LaMnO}_3$  и  $\text{BiMnO}_3$  связано с тем, что для  $\text{BiMnO}_3$  необходимо учитывать вклад в орбитальную структуру от подрешетки ионов висмута.

*Впервые* проведены расчеты ветвей спектра спиновых волн для различных соединений  $\text{Re}_{1-y}\text{A}_y\text{MnO}_3$ , используя модель 16 и 24 подрешеток.

## Практическая значимость работы

Автором были теоретически изучены перовскитоподобных янтеллеровских манганитов  $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Tb}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0,5}\text{Sr}_{0,41}\text{Ca}_{0,09}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Bi}_{1/2}(\text{Ca},\text{Sr})_{1/2}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ ,  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{1/4}\text{Ca}_{3/4}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Bi}_{1/5}\text{Ca}_{4/5}\text{MnO}_3$ , для которых были рассчитаны модели орбитального упорядочения. Предложенная методика может быть использована для аналогичных соединений перовскитоподобных манганитов. Гончарь Людмила Эдуардовна теоретически предсказала поведение ветвей спин-волнового спектра, который может быть использовать для поиска экспериментальных значений.

К важнейшим результатам диссертационной работы Л.Э. Гончарь можно отнести:

- Разработанную полуфеноменологическую модель орбитально-зависимого сверхобменного взаимодействия и одноионной анизотропии, которая позволила описать магнитную структуру целого ряда соединений манганитов;
- Построение фазовых диаграмм магнитных структур в зависимости от орбитального состояния при неизменной симметрии орбитального упорядочения;
- Результаты расчета ветвей спектра антиферромагнитного резонанса для орбитально и зарядово упорядоченных соединений манганитов;
- Механизмы влияния немагнитного допирования на магнитную структуру и температуру Нееля в манганите лантана, допированного галлием;
- Построение тримерно-страйповой модели магнитной структуры для высокодопированных зарядово-упорядоченных манганитов ( $x = 2/3, 3/4, 4/5$ ) в рамках зарядово-орбитального упорядочения типа «вигнеровский кристалл».

Каждый из этих результатов обладает несомненной **научной новизной и является практически значимым**. Основные результаты работы изложены в 25 статьях включённых ВАК в Перечень ведущих рецензируемых журналов.

#### **Вопросы и замечания:**

1. На странице диссертации 23 указано, что при  $n = 1$  кристалл слоистого (однослойного) перовскита имеет строение, описываемое группой симметрии  $I4/mmm$ , по более часто встречается группа орторомбическая (например, пространственная группа  $Pnma$ ).
2. Стр.112. Проведен расчет дисперсионной зависимости спектра спиновых волн в  $LaMnO_3$  для аппроксимации экспериментальных данных, полученной рассеиванием нейтронов использовались параметр одноионной анизотропии  $P$ , обменные параметры  $J_b$  и  $J_{ac}$ , значения параметров, использованные при расчете в диссертации не указаны.
3. Из текста диссертации трудно понять, используемые при расчетах параметры  $P, g_1, g_2$  приняты одинаковыми для  $Mn^{3+}$  всех манганитов или нет?
4. Стр. 123. Автор приходит к выводу, что температурная зависимость частот антиферромагнитного резонанса хорошо описывается в модели

- среднего поля при низких температурах. И подтверждает это теоретической кривой, представленной на рисунке 3.18. Однако, рассчитанная температура перехода в модели среднего поля равна  $T_N^{\text{theor}} = 213 \text{ K}$ , что выше экспериментальной в 1.52 раза, а теоретическая кривая приходит в точку 1 в осях  $T/T_N$ .
5. В диссертации отсутствует обоснование, почему при расчете ветвей антиферромагнитного резонанса в манганитах с редкоземельными ионами с ненулевым спином не учитываются влияние спина редкоземельных ионов на ветви магнитного резонанса.
  6. При рассмотрении спектров антиферромагнитного резонанса в легированном галлием  $\text{LaMnO}_3$  не указана концентрация примеси до которой можно рассматривать предложенную теорию.
  7. В таблице 4.11 приведены параметры обменных взаимодействий зарядово-упорядоченных соединений. В двух последних строчках указаны данные для одинаковых соединений  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Чем отличаются рассмотрение в этом случае? Приведено одно значение рассчитанного интеграла обменного взаимодействия. При этом известно, что обменные взаимодействия между ионами в плоскости и между плоскостями различаются как по знаку, так и по величине.
  8. В таблице 4.12 приведены рассчитанные значения магнитных структур зарядово-упорядоченной фазы объемных манганитов. Значения эффективных магнитных моментов для ионов трехвалентного и четырехвалентных ионов марганца равны одному магнетону Бора, хотя имеют различные значения спин  $S=3/2$  и  $S=2$ . Отмечаю, что значение магнетона, на которое рассчитано значение эффективного магнитного момента, не указано.
  9. В тексте диссертации встречаются опечатки, например, стр.206  $S_1=2$  написаны дважды друг за другом.

Сделанные выше замечания никак не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Высокий уровень диссертации подтверждается уровнем журналов, в которых опубликованы статьи диссертанта. Публикации в научной печати полностью отражают основные результаты работы. В автореферате с достаточной полнотой изложено основное содержание диссертационной работы.

Совокупность результатов, представленных в диссертации Гончарь Людмилы Эдуардовны, представляет собой крупное научное достижение в физике магнитных явлений. Считаю, что представленная диссертационная

работа Л.Э. Гончарь «Орбитально-зависимое сверхобменное взаимодействие и его роль в формировании магнитных структур ян-теллеровских псевдоперовскитных манганитов» по актуальности решаемых задач, степени достоверности, научной новизне и практической значимости результатов, полностью отвечает всем требованиям Положения о присуждении ученых степеней №842 от 24 сентября 2013 года (с последующими изменениями). Диссертация соответствует пунктам п. 1, 2 и 5 паспорта специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений. Автор диссертации Гончарь Людмила Эдуардовна заслуживает присуждения ей ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,

Доцент

Ведущий научный сотрудник Лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков Казанского физико-технического института им.Е.К.Завойского – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

Еремина Рушана Михайловна

*подпись*

03 октября 2024

Контактные данные:

тел.: 7(960)0460812, e-mail: REremina@yandex.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена докторская диссертация:

01.04.11 – физика магнитных явлений

Адрес места работы:

420029, (Татарстан) г.Казань, ул Сибирский тракт, д.10/7,

КФТИ ОСИ ФИЦ КазНЦ РАН

Тел.: +7 (843) 272 05 03; e-mail: phys-tech@kfti.knc.ru

Подпись Ереминой Р.М. заверяю

Главный ученый секретарь ФИЦ КазНЦ РАН

к.х.н.

03 октября 2024 г.

Зиганшина С.А.

*С ответом  
ознакомлена  
09.10.2024*

*Л.Э. Гончарь*

### Сведения об официальном оппоненте

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

Фамилия, имя, отчество	Еремина Рушана Михайловна
Гражданство	РФ
Ученая степень	Доктор физико-математических наук
Ученое звание	Доцент
Наименование отрасли науки и специальности, по которой защищена диссертация	01.04.11 - Физика магнитных явлений
Место работы:	
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	КФТИ – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
Почтовый адрес, индекс организации	420029, Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	<a href="https://kfti.knc.ru/">https://kfti.knc.ru/</a>
Должность	Ведущий научный сотрудник
Структурное подразделение	Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков
Телефон	(843) 272-05-03
Адрес электронной почты	geremina@yandex.ru
Список основных публикаций за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	



1. Magnetic Properties of  $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, x = 0.05$ ) / R. M. Eremina, I. V. Yatsyk, Z. Y. Seidov, F. G. Vagizov, V. A. Shustov, A. G. Badelin, V. K. Karpasyuk, D. S. Abdinov, M. M. Tagiev, S. K. Estemirova, H. A. K. von Nidda. – Текст: непосредственный // Applied Magnetic Resonance. – 2023. – Т. 54, № 4. – С. 449-461.
2. Magnetic properties of ludwigite  $\text{Mn}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{BO}_5$  / D. V. Popov, T. P. Gavrilova, I. F. Gilmutdinov, M. A. Cherosov, V. A. Shustov, E. M. Moshkina, L. N. Bezmaternykh, R. M. Eremina. – Текст: непосредственный // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2021. – Т. 148. – С. 109695.
3. Structure, magnetic and thermodynamic properties of heterometallic ludwigites:  $\text{Cu}_2\text{GaBO}_5$  and  $\text{Cu}_2\text{AlBO}_5$  / R. M. Eremina, T. P. Gavrilova, E. M. Moshkina, I. F. Gilmutdinov, R. G. Batulin, V. V. Gurzhiy, V. Grinenko, D. S. Inosov. – Текст: непосредственный // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Т. 515. – С. 167262.
4. Observation of  $\varepsilon$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles precipitated in potassium aluminoborate glasses doped with 4 mol %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  / R. M. Eremina, I. V. Yatsyk, A. V. Shestakov, I. I. Fazlizhanov, T. P. Gavrilova, F. O. Milovich, A. L. Zinnatullin, F. G. Vagizov, I. F. Gilmutdinov, P. S. Shirshnev, D. I. Sobolev, N. V. Nikonorov. – Текст: непосредственный // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2019. – Т. 133. – С. 7-14.
5. Magnetic properties of the warwickite  $\text{MnMgBO}_4$  / R. M. Eremina, E. M. Moshkina, A. R. Muftakhutdinov, I. F. Gilmutdinov, N. M. Lyadov. – Текст: непосредственный – Текст: непосредственный // Solid State Communications. – 2019. – Т. 290. – С. 64-66.
6. Synthesis, structure, magnetic behavior and dielectric relaxation of the  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_4$  ( $x = 0.5, 0.7$ ) oxide ceramic / T.I. Chupakhina, N.V. Melnikova, N.I. Kadyrova, Yu.A. Deeva, A.A. Mirzorakhimov, T.P. Gavrilova, I.F. Gilmutdinov, R.M. Eremina – Текст: непосредственный // Journal of Solid State Chemistry.- 2020.-V.292.-p.121687
7. Magnetic and Electron Spin Resonance Properties of  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{2-x}\text{TiCoO}_6$  Double Perovskites / D.S.Gyan, M. Saxena, R. Eremina, I.Fazlizhanov, D. Mamedov, I.Yatsyk, A. K.Shukla, A. Dwivedi, T. Maiti – Текст: непосредственный – Текст: непосредственный / Phys. Status Solidi B.-2020.-1900341
8. Spin relaxation in  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_{4-x}\text{Br}_x$  / HassanAbadi, R., Eremina, R. M., Hemmida, M., Dittl, A., Eremin, M. V., Wolf, B., W. Assmus, A. Loidl, Krug von Nidda, H. A. – Текст: непосредственный // Physical Review B. – 2021. – Т. 103. – №. 6. – С. 064420
9. Seidov, Z. Y., Yatsyk, I. V., Vagizov, F. G., Shustov, V. A., Badelin, A. G.,

Karpasyuk, V. K., ... & Eremina, R. M. / Local magnetic properties of  $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$  – Текст: непосредственный. – Текст: непосредственный //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2022. – Т. 552. – С. 169190.

10. Попов, D. V., Batulin, R. G., Cherosov, M. A., Yatsyk, I. V., Chupakhina, T. I., Deeva, Y. A., Eremina R.M., Maiti, T. – Текст: непосредственный / ESR and magnetization studies of double perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$  //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2024. – Т. 595. – С. 171611.

Заверяю:

Главный научный секретарь ФИИТ КазНЦ РАН

к.х.н.

03 октября 2024 г.

Зиганшина С.А.