

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук Кошелева Анатолия
Владимировича**

**на тему: «Квантовые основные состояния в синтетических аналогах
низкоразмерных медь-содержащих минералов»
по специальности 1.3.10. физика низких температур**

Диссертационная работа Кошелева А.В. посвящена исследованию квантовых основных состояний в низкоразмерных минералах урусовите $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$, шаттуките $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$ и говардэванситах $A\text{CuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$). Магнитная подсистема в урусовите представляет собой слабо взаимодействующие димеры, соединённые в слоистую структуру “пчелиных сот”, в минерале шаттуките она представлена чередующимися магнитными слоями и цепочками, а в говардэванситах ферромагнитной одномерной цепочкой. Изучение свойств подобных спиновых систем является актуальной темой исследования в современной физике конденсированного состояния вещества. Поскольку именно в этих спиновых системах реализуется большое количество квантовых основных состояний, как например спин-стекольное основное состояние в минерале намибите $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$ и халдейновское основное состояние в минерале федотовите $\text{K}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3$. Кроме того, яркими представителями класса низкоразмерных магнетиков являются медные и железосодержащие, также имеющие слоистую структуру.

Поиск новых низкоразмерных магнитных систем среди минералов обусловлен разнообразием химического состава и кристаллических структур, а также химической стабильностью этих природных систем. Немаловажное значение имеет возможность исследования монокристаллов природного происхождения, особенно в случае, если получение синтетических аналогов является невозможным.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 86 страниц, 62 рисунка, 1 таблицу, а также библиографию из 60 наименований.

В первой главе представлен обзор основных моделей низкоразмерного магнетизма и показана их реализация на примере магнитоупорядоченных минералов. Обобщением литературного обзора является сводная таблица квантовых основных состояний, реализующихся в синтетических аналогах магнитных минералов.

Во второй главе описывается синтез и проверка химической чистоты исследованных образцов, описываются экспериментальные методики, использованные при написании работы, а также приводится описание экспериментальных установок.

Главы с третьей по пятую содержат оригинальные результаты, впервые полученные в данной диссертационной работе.

В третьей главе представлены результаты исследования в широком диапазоне температур термодинамических свойств минерала говардэвансита $ACuFe_2(VO_4)_3$ ($A = Li, Na$), описываются различия в поведении двух образцов с разными щелочными металлами в кристаллической структуре при низких температурах.

В четвёртой главе изложены результаты исследования магнитных свойств, теплоёмкости и измерения ЭПР спектров минерала урусовита $CuAl(AsO_4)O$.

Пятая глава посвящена исследованию низкоразмерного магнитного минерала шаттукита $Cu_5(OH)_2(SiO_3)_4$.

В заключении сформулированы основные результаты и общий вывод диссертационной работы.

На защиту представлены четыре научных положения, выводы работы хорошо обоснованы. В работе получен ряд новых результатов, в том числе:

- 1) Обнаружен магнитоэлектрический эффект в фазе говардэвансита $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ при формировании в ней магнитоупорядоченного состояния, протекающего в два этапа (при T_{N1} и T_{N2}).
- 2) Установлено магнитоупорядоченное основное состояние в минерале шаттукит $\text{Cu}_5(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_4$ с некомпенсированной ферромагнитной компонентой.
- 3) Экспериментально показано влияние теплового расширения на обменное магнитное взаимодействие внутри димера в урусовите $\text{CuAl}(\text{AsO}_4)\text{O}$ в широком интервале температур.

Все полученные результаты являются значимыми и актуальными для понимания природы квантового магнетизма низкоразмерных магнитных минералов. Достоверность и воспроизводимость результатов гарантируются однофазностью всех исследуемых образцов заданного химического состава, использованием современного оборудования, непротиворечивостью известным физическим моделям, а также согласованностью термодинамических данных с результатами исследования спектральных свойств.

Результаты, представленные в диссертации, доложены и обсуждены на международных и российских конференциях, а также опубликованы в 4 статьях в высокорейтинговых научных журналах. Автореферат и публикации отражают содержание диссертации и соответствуют специальности 1.3.10 – физика низких температур, а именно следующим её направлениям: 1) квантовые жидкости и кристаллы, 5) низкотемпературный магнетизм: магнитные структуры, фазовые переходы, магнитный резонанс.

Диссертационная работа написана лаконично, хорошо оформлена и содержит большой и информативный иллюстративный материал. Однако, после прочтения текста диссертации возникает ряд замечаний и уточняющих вопросов.

1. В литературном обзоре представлен довольно большой объем данных по исследованию фаз $A\text{CuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$) разными методами (магнитные

и термодинамические измерения, ЭПР, мессбауэровская спектроскопия [38, 39, 51, 58]). В этом случае необходимо было сформулировать нерешенные задачи, относящиеся к этим соединениям, которые предполагалось решить в рамках данной диссертационной работы.

2. Одним из интересных результатов данного исследования - наличие у оксида $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ двух магнитных фазовых переходов. Однако из текста диссертации неясно, как "графически" были установлены точные значения температур T_{N1} и T_{N2} , разница между которыми составляет всего лишь $\Delta T \approx 1$ К (рис. 45)? Можно ли оценить доверительный интервал этих значений? К сожалению, остался без обсуждения вопрос о происхождении этих фазовых переходов (могут ли они быть связаны с магнитным упорядочением в двух разных подрешетках Cu и Fe ...?)

3. Неясно, зачем проводили измерения $\chi(T)$ для соединения $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ в постоянном и переменном магнитных полях (см. рис. 45)? Также непонятно, почему не провели измерения $\chi(T)$ для $\text{LiCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$ в режимах FC и ZFC? Было бы интересно сравнить результаты аналогичных измерений для образца $\text{NaCuFe}_2(\text{VO}_4)_3$, для которого предполагается переход в состояние спинового стекла.

4. При обсуждении своих результатов диссертант основывается на расчетах методом функционала электронной плотности (DFT). Однако в разделе, где описывается методики экспериментов, не приводится никакой информации о параметрах расчетов, в частности, внутриатомной энергии Хаббарда, которая имеет принципиальное значение именно для систем с сильной электронной корреляцией.

5. Для всех исследуемых соединений были проведены расчеты магнитных параметров (интегралов обменных взаимодействий), что позволило сделать предположения об основном квантовом состоянии рассматриваемых систем. Однако практически ни в одном случае не проводится анализ полученных значений с учетом электронного строения и локального окружения катионов

переходных металлов. В частности, непонятна причина столь существенного различия (в том числе и знаков) для интегралов обменного взаимодействия Cu-O-Fe1 ($J_3 \approx 12.4$ К) и Cu-O-Fe2 ($J_1 \approx -1.6$ К), несмотря на схожее строение мотивов структуры $ACuFe_2(VO_4)_3$, через которые осуществляется магнитные обменные взаимодействия (общее ребро полиэдров CuO_5 и FeO_6 , см. рис. 39). Аналогичный вопрос можно задать и для фазы "шаттукита" $Cu_5(OH)_2(SiO_3)_4$, для которой наиболее сильными оказались 90° -ные взаимодействия между катионами Cu1 и Cu2 ($J_1 \approx 12.4$ К) внутри зигзагообразных цепочек из меди (рис. 62). Однако, согласно правилам Канамори-Гуденафа, для электронной конфигурации d^9 подобные взаимодействия, как правило, очень ослаблены и часто являются ферромагнитными. Все эти результаты нуждаются в более подробном обсуждении.

6. На температурной зависимости $C(T)$ образца "уросовита" при ~ 350 К виден небольшой перегиб. Однако, по мнению диссертанта, никаких особенностей в поведении $C(T)$, свидетельствующих о фазовых переходах в этом минерале, не выявлено. Насколько значимой и воспроизводимой является отмеченная особенность в поведении $C(T)$? Кроме того, необходимо пояснить, насколько однозначным является аппроксимация решеточного вклада в теплоемкость в виде функций с тремя параметрами Θ_{E1} , Θ_{E2} и Θ_{E3} ? Почему выбраны именно три параметра, какова точность их определения и насколько согласуются полученные значения с данными аналогичной аппроксимации для схожих систем?

7. В тексте диссертации встречаются опечатки, а также формулировки и утверждения, которые требуют дополнительных пояснений.

стр. 58, вставка на рис. 46. На рисунке указано значение температуры перехода в состояние спинового стекла ($T_{SG} = 8$ К), которое не соответствует приведенной шкале температур (~ 6 К).

стр. 63 "Этот беспорядок в $NaCuFe_2(VO)_4$ нарушает зарядовый баланс и приводит к локальному перераспределению обменных взаимодействий...".

Необходимо пояснить, что имелось в виду под зарядовым балансом матрицы и почему он нарушается?

стр. 68, формула 20 "... где Δ соответствует энергии разделения уровней d -орбиталей". Однако на рисунке 57 приведено пять разных энергетических уровней. О разнице энергий, каких уровней идет речь?

стр. 68 "Общее расщепление d -оболочки меди немного изменяется ..."
Что имеется в виду под "общим расщеплением d -оболочки"?

стр. 76 (Основные результаты: 4 вывод) "Установлено формирование ферромагнитного основного состояния в $Cu_5(OH)_2(SiO_3)_4$...". Неясно, речь идет об антиферромагнитном упорядочении подрешеток с разной суммарной намагниченностью, то есть ферромагнетике с определенной температурой Кюри, или говорится об антиферромагнетике со слабым ферромагнетизмом, который характеризуется температурой Нееля?

Вместе с тем, все указанные замечания ни в коей мере не умаляют значимости данного диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.3.10. физика низких температур (по физико-математическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

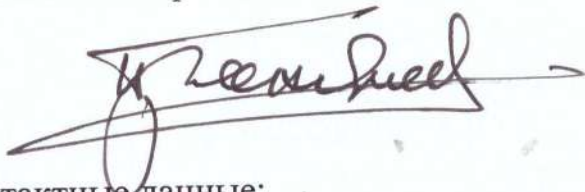
Таким образом, соискатель Кошелев Анатолий Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.10. физика низких температур.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,
в.н.с., д.ф.-м.н., заведующий лабораторией "Ядерно-химического
материаловедения" кафедры радиохимии, химического факультета

«Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования "Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова"»

Пресняков Игорь Александрович



14.12.2023

Дата подписания

Контактные данные:

тел.: 89166100346, e-mail: ipresniakov1969@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защита диссертация:

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 10, ГСП-1, МГУ,
Химический факультет, кафедра радиохимии

Тел.: 89166100346; e-mail: ipresniakov1969@mail.ru

Подпись сотрудника

ОРГАНИЗАЦИИ И.О. Фамилия удостоверяю:

руководитель/кадровый работник

И.О. Фамилия

дата

