

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук Вавиловой Евгении Леонидовны
на тему: «Взаимодействие низкоразмерности, магнитной фрустрации и
дефектов в квантовых спиновых магнетиках, исследованное методом
ядерного магнитного резонанса»
по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений

Исследование магнитных явлений и магнитных материалов различной размерности в последнее время переживает бурный рост, связанный как с фундаментальным, так и с прикладным интересом. Фундаментальный научный интерес обусловлен большим разнообразием экзотических квантовых основных состояний в низкоразмерных магнитных системах, к числу которых можно отнести геликоидальные магнитные системы, спиновые жидкости и спиновые стекла. Квантовые спиновые магнетики представляют собой отличный полигон для проверки современных научных моделей и гипотез. Прикладной интерес обусловлен перспективами возможного практического применения упомянутых спиновых систем в качестве материалов для спинтроники и магнитокалорики. Огромную роль в исследовании данных магнитных систем играют современные мощные прецизионные методы, такие как ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), позволяющие получать уникальную информацию на микроскопическом уровне об особенностях кристаллической, электронной и магнитной структуры исследуемых соединений. Несмотря на большое количество публикаций по ЯМР и ЯКР спектроскопии в различных квантовых спиновых магнетиках, систематического исследования взаимного влияния эффектов низкой размерности, спиновых корреляций, магнитной фрустрации и дефектов в квантовых спиновых магнетиках методом ЯМР спектроскопии до сих пор не было, в связи с чем тематика диссертации Вавиловой Е.Л., несомненно, является весьма актуальной.

Диссертационная работа Вавиловой Е.Л. состоит из введения, семи глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 288 страниц, включая 167 рисунков, 6 таблиц, список публикаций автора по теме диссертации из 24 наименований, и список цитируемой литературы из 378 наименований.

Во **введении** обосновывается актуальность темы исследования, формулируется цель и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту. Поясняется научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Приведены краткие сведения о методах исследования, степени достоверности и апробации результатов, структуре диссертации.

Глава 1 представляет собой литературный обзор, в котором рассматриваются основные понятия и явления, изучаемые в диссертационной работе, и приводятся конкретные примеры ЯМР исследований в соответствующих соединениях. В частности, приводятся данные по ЯМР исследованиям в магнетиках с различной размерностью решетки и спина, и разным типом взаимодействий, включая различные типы фрустрированных магнетиков. Также подробно рассматриваются эффекты влияния дефектов на свойства спиновой системы. Литературный обзор отличается высокой степенью продуманности, систематизации и структуризации, позволяющая читателю легко ориентироваться в изложенном материале и быстро находить интересующее явление и соответствующие публикации.

Глава 2 содержит описание применяемых в диссертационной работе экспериментальных методов, основным из которых является спектроскопия ЯМР, а также дополнительные методики, как объемных, так и микроскопических, включая электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), магнитометрию, термодинамические измерения и μ SR. Следует отметить, что использование этих дополнительных методик позволяет автору значительно углубить понимание исследуемых эффектов и повышает степень достоверности полученных результатов.

Глава 3 посвящена соединениям с нефрустрированными спиновыми цепочками с разными значениями и конфигурацией обмена и различным содержанием дефектов. В частности, приведены результаты магниторезонансных исследований квантового магнетика $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$, содержащего два типа одномерных спиновых цепочек со спином $S = \frac{1}{2}$. Применение метода ЯМР позволило автору разделить вклады от антиферромагнитной и ферромагнитной гейзенберговских цепочек.

Также исследуются магнитные свойства соединения $\text{NiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$, содержащего цепочки магнитных ионов Ni со спином $S = 1$. Комплексные исследования методами магнитометрии, ЭПР и ЯМР показали, что в этих цепочках наблюдается конкуренция щелевого поведения холдейновского типа и антиферромагнитных корреляций неелевского типа, развивающихся в окрестностях дефектов.

В **Главе 4** рассматриваются соединения со спиновыми цепочками с фрустрированным обменом между ближайшими и следующими за ближайшими соседями, что может, в общем случае, приводить к образованию спиральных спиновых структур и мультиферроичному поведению за счет взаимодействия Дзялошинского-Мория. В соединении $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$, однако, наблюдается отсутствие мультиферроичности. Автором показано, что это обусловлено спиральным, а не циклоидальным типом спиновой геликоида, при котором электрическая поляризация равна нулю.

Также исследована эволюция спиновой системы в соединении LiCuSbO_4 при увеличении магнитного поля и методом ЯМР зарегистрирована редкая спин-нематической фаза выше 13 Тл.

Глава 5 посвящена изучению двумерных спиновых систем с кристаллической решеткой типа пчелиных сот, дефекты и беспорядок в которых отсутствуют или незначительны. В системе $\text{A}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$) методом ЯМР было зарегистрировано зигзагообразное спиновое упорядочение.

Также исследовано соединение $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, интересное в плане возможности реализации в оксидах 3d металлов китаевско-гейзенберговской физики. По результатам экспериментов была построена фазовая диаграмма, в которой присутствует область, характеризующаяся спин-жидкостным основным состоянием и дробной щелью в спектре возбуждений, характерной для китаевских соединений.

В заключительном параграфе Главы 5 рассматривается соединение $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ с сотовой решеткой магнитных ионов Cu^{2+} , в котором реализуется достаточно редкая ситуация сочетания сильной фрустрации межслоевого обмена и нефрустрированного значительно более интенсивного внутрислоевого обмена.

В главе 6 изучается влияние дефектов и беспорядка на двумерные спиновые системы с фрустрацией. В частности, рассмотрено соединение $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ с структурой магнитных плоскостей типа кагомэ, образованных Co^{2+} . Показано, что развитие двумерных корреляций в кагомэ-плоскостях приводит к образованию в них кластеров с ближним порядком при $T_{f1} \approx 40$ К. Эти кластеры при понижении температуры связываются в трехмерную сеть через спины кобальта, находящегося на позициях алюминия. Нерегулярность расположения и небольшое количество таких связей не позволяет развиваться трехмерному дальнему порядку, но приводит к образованию кластерного спинового стекла ниже $T_{f2} \approx 20$ К.

Далее рассмотрен антиферромагнетик с зигзагообразной магнитной структурой $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_{2.4}\text{Ni}_{1.8}\text{Sb}_{1.2}\text{O}_6$, в котором ожидалось формирование спинового стекла. Показано, что при температуре $T_{\text{max}} = 4$ К формируются трехмерные кластеры с локальным статическим порядком и конечной длиной корреляции, спиновая структура которых близка к зигзагообразному упорядочению в недопированном соединении, а итоговым основным состоянием системы является кластерное спиновое стекло.

В конце Главы 6 по поведению температурной зависимости ширины линии ^7Li ЯМР исследовалась ионная подвижность лития в $\text{Li}_{2.4}\text{Ni}_{1.8}\text{Sb}_{1.2}\text{O}_6$. Показано,

что активное движение ионов начинается при температурах порядка 350 К и характеризуется энергией активации $E_a \approx 0.49$ эВ.

Глава 7 посвящена исследованию соединений с трехмерной магнитной решеткой с небольшим количеством дефектов и неоднородностей. В начале главы рассматриваются причины возникновения спинового полярона в кобальтите лантана $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, допированном очень малым количеством стронция ($x = 0.002$). Установлено, что значение $1/T_1$ при низких температурах для допированного образца существенно выше, чем для стехиометрического, отражая непропорциональный допированию рост магнетизма. Для объяснения наблюдаемого эффекта предложена оригинальная модель спинового полярона со спином $13/2$, состоящего из иона кобальта Co^{4+} в низкоспиновом состоянии $S = 1/2$ и шести соседних ионов Co^{3+} с промежуточным значением спина с $S=1$.

Далее в Главе 7 исследуется необычный магнитный отклик в допированных литием ванадий-оксидных нанотрубках ($\text{VO}_x\text{-НТ}$), в которых структура стенок содержит ионы ванадия в искаженном октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружениях. В результате совместного анализа данных намагниченности, ЭПР, μSR и ЯМР показал, что в данном соединении имеет место образование суперпарамагнитных кластеров.

В конце Главы 7 исследуется влияние дефектов на спиновые возбуждения во фрустрированном магнетике CoAl_2O_4 с инверсией позиций алюминия и кобальта $x \approx 8\%$. Показано, что развивающиеся спиновые корреляции в данной системе неоднородны и анизотропны, причем умеренный беспорядок может способствовать сосуществованию на локальном уровне фаз, разделенных критической точкой, и стимулировать соответствующие обеим соседним фазам низкоэнергетические спиновые возбуждения.

Диссертационная работа Вавиловой Е.Л. представляет собой законченный научный труд, содержащий существенные новые результаты, которые сформулированы в **Заключении** к диссертации.

К основным научным результатам, полученным автором, относятся:

1. В квази-двумерных системах с фрустрациями наличие дефектов приводит к сложной многоступенчатой температурной эволюции магнитных свойств, сопровождающейся возникновением промежуточных квазистатических состояний с ближним низкоразмерным магнитным порядком или значительной длиной корреляции. В присутствии достаточно большого количества дефектов, когда дальний порядок невозможен, финальное основное состояние такой системы становится кластерным спиновым стеклом.
2. В трехмерных системах с фрустрацией и(или) смешанным валентным или спиновым состоянием магнитных ионов, внедрения небольшого количества дефектов индуцируют локальное фазовое расслоение, выражающееся в образовании 0-мерного объекта, внося существенный вклад в магнитные характеристики вещества.
3. Наличие фрустрации в одномерных спиновых цепочках может порождать нетривиальные состояния: спиновую нематику (LiCuSbO_4) и сильную взаимосвязь спиновой и зарядовой подсистем ($\gamma\text{-Li}_2\text{ZrCuO}_4$). Наличие дефектов ведет к микроскопическому фазовому расслоению и конкуренции разных основных состояний ($\text{NiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$, $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$, $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$.)

Достоверность и новизна результатов, представленных в диссертации, подтверждается использованием ЯМР спектроскопии как основного экспериментального метода, чувствительного на микроскопическом уровне к статическим особенностям и динамике спиновой системы, а также к критическому замедлению спиновых флуктуаций вблизи фазовых переходов.

Все результаты, полученные в диссертационной работе, апробированы на профильных научных симпозиумах, школах и конференциях, а также прошли всестороннее рецензирование в профильных ведущих российских и международных журналах.

Диссертационная работа Вавиловой Е.Л. не лишена некоторых недостатков:

1. Формулы (3.3.3) на стр.105 и (4.2.3) на стр.136: нельзя складывать скорости релаксации от ядер, относящихся к разным типам атомов. Складывать можно только скорости релаксации, обусловленные разными механизмами, но на одних и тех же ядрах (они могут иметь разную температурную зависимость). В данном случае правильно было бы описывать кривую восстановления намагниченности суммой двух парциальных кривых восстановления от бесщелевых сегментов и парамагнитных центров на концах сегментов.
2. Табл.6.1.1 (стр.181). Из текста непонятно, какое значение фактора Штейнхаймера использовалось при расчете ГЭП в модели точечных зарядов. Как рассчитывался электронный вклад в ГЭП? Какие значения ν_Q получились из спектров (Рис.6.3.1) и как они соотносятся со значениями из Табл.6.1.1?
3. Глава 6. Почему для измерения скорости спин-релаксации ядер ^{27}Al и ^7Li в соединениях $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ и $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$, соответственно, использовалось стимулированное эхо, а не обычное Хановское, амплитуда которого в 2 раза больше?
4. Глава 4, стр. 126 и 128: отсутствуют пояснения используемых автором терминов «псевдоспин» и «несоизмеримые спиновые корреляции». Спиновые корреляции имеют характерную длину, но не являются периодическими.
5. Рис.4.1.10 (стр.121). Путаница с терминами - индукцией поля B и напряженностью поля H : на рисунке обозначено $H||a$, в тексте - $B||a$, а по оси X написано «Поле (Тл)», т.е. B .
6. Рис.4.1.5. (стр.116): не указаны погрешности определения скорости релаксации $1/T_1$ (это касается и многих других рисунков). В подписи к рисунку не написано, что означают штрихованные области.
7. В тексте диссертации встречаются лексические погрешности: использование жаргонизмов («подогнать», «атрибутировать», «атрибуция»), странные термины («порошинка») и аббревиатуры («ННС» = “inelastic neutron

scattering»; «МюСР» = μSR). Мы же не переводим «Nuclear Magnetic Resonance» как НМР.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений (по физическим 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 Вавилова Евгения Леонидовна заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений.

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук,

профессор,

профессор кафедры физики низких температур и сверхпроводимости
физического факультета

ФГБОУВО «МГУ имени М.В. Ломоносова»

ГИППИУС Андрей Андреевич

Контактные данные:

тел.: +7(495) 939-2085, e-mail: gippius@physics.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.09 – Физика низких температур

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, Дом 1, строение 2.

ФГБОУВО «МГУ имени М.В. Ломоносова», физический факультет

Тел.: +7 495 939-16-82; e-mail: info@physics.msu.ru

Подпись сотрудника МГУ имени М.В. Ломоносова

А.А. Гиппиуса удостоверяю:

Ученый секретарь физического факультета

МГУ им. М.В. Ломоносова

д.ф.-м.н. профессор

С.Ю. Стремоухов