

## **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»**

Развитие физики магнитных явлений и физики конденсированного состояния связано с экспериментальными и теоретическими исследованиями систем пониженной размерности. С точки зрения теории в таких системах могут возникать различные экзотические магнитные состояния и явления, в том числе спиновые жидкости, спиновые нематики, кластерные фазы, нетривиальные магнитные структуры и т.д. Однако, все объекты на которых исследуется низкоразмерный магнетизм, принадлежат трехмерному миру, поэтому существенной проблемой оказывается конкуренция 1D или 2D поведения и образования 3D дальнего или промежуточного магнитного порядка. Если добавить к этому фрустрированные магнитные взаимодействия, альтернирование и беспорядок, то возникнет совершенно необъятная и очень интересная область исследования, в которой трудится огромное число научных коллективов по всему миру. Поэтому первая часть названия диссертационной работы Е.Л. Вавиловой *«Взаимодействие низкоразмерности, магнитной фрустрации и дефектов в квантовых спиновых магнетиках...»* по существу может быть переформулирована как «современная физика магнитных явлений». Это обстоятельство может вызвать некоторое опасение с точки зрения попытки объять необъятное в диссертации конечного размера, однако автор делает нетривиальный ход, поставив в центр исследования метод ядерного магнитного резонанса.

Следует иметь в виду, что исследование различных классических и нетрадиционных магнетиков основано, в первую очередь на таких

экспериментальных методах как измерение статических магнитных характеристик (намагниченности и магнитной восприимчивости) и нейтронографический анализ, в том числе малоугловое и неупругое рассеяние нейтронов. В качестве дополнительных методик обычно привлекаются исследование теплоемкости в магнитном поле и магниторезонансные методы – электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и  $\mu$ SR. При этом, при стандартном подходе, ЯМР если и не занимает последнее место в этом списке, то точно не занимает центральной позиции, разделяя в этом смысле судьбу других резонансных методов исследования магнетиков. Вместе с тем, ЯМР дает уникальную информацию о низкочастотной спиновой динамике, что делает его не имеющим аналогов методом для исследования магнитных систем со сложными взаимодействиями и сложной пространственной организацией. Поэтому вторая часть названия диссертации Е.Л. Вавиловой «...исследованное методом ядерного магнитного резонанса», несмотря на широкую распространенность метода ЯМР, представляется крайне важной, поскольку предлагает поставить в центр исследования именно данную методику и рассмотреть остальные экспериментальные методы изучения нетривиальных магнитных систем как вспомогательные. Такой преимущественный взгляд через «ЯМР-очки» на квантовые низкоразмерные спиновые системы, по моему мнению, отражает **новизну** выбранного в диссертации подхода. Отмечу, что **актуальность** темы и задач исследования, включая его общую формулировку и выбор объектов исследования не вызывает сомнения и очевидна для всех специалистов, работающих в области современной физики магнитных явлений.

Следует остановиться на вопросе о достоверности полученных в диссертационной работе результатов и их апробации. В диссертационной работе реализованы современные методики исследования ЯМР и применено качественное научное оборудование с использованием методических возможностей ведущих мировых научных центров России и Европы. Кроме

того, автор исследования не ограничился только изучением ЯМР, но и дополнил его анализом данных статических магнитных свойств, теплоемкости и ЭПР и, кроме того в ряде случаев данными по рассеянию нейтронов и  $\mu$ SR. Таким образом, совокупность экспериментальных данных, проанализированных в настоящей работе, носит комплексный характер. Существенно, что для теоретического анализа полученных результатов были использованы передовые методы и подходы, опирающиеся на актуальные теоретические модели. Таким образом, **достоверность** выполненного исследования не вызывает сомнений. Отмечу, что результаты диссертационной работы полностью опубликованы в ведущих физических журналах, неоднократно докладывались на различных российских и международных конференциях и хорошо известны научному сообществу. Можно констатировать, что **результаты диссертационной работы успешно прошли апробацию на высоком уровне.**

Анализ текста диссертации и автореферата, позволяет заключить, что сформулированные в этих документах результаты исследований и положения, выносимые на защиту, обладают существенной **новизной и оригинальностью**, а также адекватно отражают содержание выполненной работы. Хотя некоторые заключения и выводы, следующие из исследования, представляют собой правдоподобные гипотезы, изучение соответствующих разделов диссертации показывает, что автор правильно понимает все ограничения и допущения при анализе данных. Отмечу, что основная трудность, влияющая на результаты, является объективно обусловленной, так как многие наиболее интересные материалы квантовых спиновых магнетиков пока не удастся синтезировать в виде монокристаллов, что, безусловно, ограничивает возможности анализа экспериментальных данных. Таким образом, основные выводы, следующие из данной работы, являются хорошо **обоснованными.**

С тем, чтобы проанализировать достижения диссертационной работы и отметить дискуссионные моменты и некоторые недостатки, рассмотрим ее

содержание более подробно. Структурно диссертация состоит из введения, семи глав, пять из которых являются оригинальными, заключения и списка авторских публикаций и списка цитированной литературы. **Во введении** обосновываются актуальность и научная новизна исследования, формулируются цели, задачи исследования и описываются использованные методики. Сформулированы положения, выносимые на защиту, рассмотрена их новизна, достоверность, практическая значимость, авторский вклад и апробация результатов исследования. Этот раздел полностью соответствует тексту и результатам диссертации и авторской интерпретации.

**Первая глава**, хотя и маркирована автором как обзор литературы, по существу представляет развернутое введение в физическую проблематику предпринятого исследования. Я полностью согласен с таким подходом, поскольку автор не стремился объять необъятное, а ограничился наиболее существенными сведениями, необходимыми для понимания поставленных научных задач. При этом конкретные модели и теоретические представления подробно освещаются в соответствующих оригинальных главах при обсуждении экспериментальных результатов, что, безусловно, способствует стройности изложения материала.

**Во второй главе** рассматриваются экспериментальные методики, использованные в исследовании, с акцентом на использование ЯМР-спектрометров. К достоинствам этой части диссертации следует отнести ясный стиль изложения при сохранении необходимой строгости описания, который делает доступным содержание диссертации даже для не специалистов.

**Третья глава** посвящена исследованию квазиодномерных спиновых цепочек образованных ионами  $\text{Cu}^{2+}$  со спином  $S=1/2$  ( $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$ ,  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ ) и  $\text{Ni}^{2+}$  со спином  $S=1$  ( $\text{NiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$ ). В качестве **приоритетных результатов**, полученных автором методом ЯМР, можно отметить открытие двух типов спиновых цепочек отличающихся по типу магнитного взаимодействия у  $\text{BaAg}_2\text{Cu}[\text{VO}_4]_2$  и сосуществование двух типов

магнитного порядка (халдейновского и неелевского) в соединении  $\text{NiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$ . В случае  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$  исследование спектров ЯМР позволило предложить наиболее адекватную модель магнитного состояния, образованного альтернированными цепочками. В этой части диссертации на примере квазиодномерных спиновых систем были четко выявлено влияние дефектов и беспорядка различного типа, проявляющееся в появлении пространственно неоднородного магнитного состояния.

Тема квазиодномерных спиновых цепочек  $\text{Cu}^{2+}$  со спином  $S=1/2$  продолжается в **четвертой главе**, где описываются системы с фрустрацией, возникающих из-за конкуренции ферромагнитного и антиферромагнитного обменного взаимодействия на примере  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  и  $\text{LiSbCuO}_4$ . Дополнительный интерес к исследованию таких материалов придает то обстоятельство, что фрустрация может приводить к образованию спиральных магнитных структур. Исследованные соединения имеют близкую структуру, причем у  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  существует структурный беспорядок, связанный с подсистемой ионов Li. Для этого материала характерно взаимодействие спиральной магнитной структуры и структурного беспорядка, приводящего к возникновению стекольного состояния. В отличие от  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  у  $\text{LiSbCuO}_4$  беспорядок, связанный с ионами Li отсутствует. В работе приводятся аргументы в пользу возникновения в этом материале спин-нематического состояния в сильном магнитном поле, превышающим 13 Тл.

В **пятой главе** размерность спиновой системы повышается до двумерной и рассматриваются решетки типа пчелиных сот с фрустрацией на примере соединений  $\text{A}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ ) с магнитными ионами никеля  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S=1$ ),  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  с магнитными ионами кобальта  $\text{Co}^{2+}$  ( $S=3/2$ ) и  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$  с магнитными ионами  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S=1/2$ ). Установлено, что у  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  в слабых магнитных полях образуется упорядоченная зигзагообразная спиновая структура. Приведены убедительные аргументы в пользу **реализации китаевского взаимодействия** у  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  и **перехода Березинского-Костерлица-Таулесса** у  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ .

Изучение двумерных спиновых решеток продолжается в **шестой главе**. Здесь акцент делается на сочетание эффектов фрустрации и беспорядка. Вначале сообщается об исследовании соединения  $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ , характеризующегося решеткой кагоме из ионов  $\text{Co}^{2+}$  ( $S=3/2$ ). В этом соединении возникает **необычное сочетание взаимодействий Изинга и Гейзенберга**, причем при температурах меньших 40 К образуются магнитные кластеры с изинговской связью в кагоме-плоскостях и гейзенберговским межплоскостным взаимодействием. Такое разупорядоченное состояние характеризуется особенностями магнитной релаксации, регистрируемой методом ЯМР, и описывается в диссертации как кластерное стекло. Далее сообщается о результатах изучения  $\text{Li}_{2,4}\text{Ni}_{1,8}\text{Sb}_{1,2}\text{O}_6$  – литий-дефицитного производного исследованного ранее в пятой главе соединения  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ . Показано, что беспорядок в этом случае ожидаемо приводит к образованию спинового стекла с повышением размерности магнитной подсистемы кластеров до трехмерной.

**Седьмая глава** посвящена исследованию трехмерных спиновых систем с фрустрациями и дефектами структуры, в качестве которых выбраны кобальтит лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  с небольшим ( $x=0.2\%$ ) содержанием стронция,  $\text{VO}_x$  нанотрубки и фрустрированный магнетик  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , в котором имеет место взаимное замещение позиций алюминия и кобальта на уровне  $\sim 8\%$ . В случае  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  были получены важный результат, связывающий **образование магнитного полярона** в этом соединении с нанокластерами кобальта, в которых двойное обменное взаимодействие, вызванное легирующей дыркой, ферромагнитно связывает 7 соседних ионов  $\text{Co}$ . Некоторое удивление вызывает включение  $\text{VO}_x$  нанотрубок в раздел о 3D системах, поскольку магнетизм этих материалов обусловлен ионами  $\text{V}^{4+}$  ( $S=1/2$ ), расположенных в свернутых в спираль или цилиндр плоскостях  $\text{VO}_x$ . Поэтому обсуждение данной тематики было бы более уместным в части диссертации посвященной 2D системам. Кроме того, в этом случае автор не учитывает результаты, полученные другими научными группами для  $\text{VO}_x$

наноматериалов, что снижает надежность сделанных в данной части диссертации выводов. Физика фрустрированного магнетика  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , первоначально рассматривавшегося с точки зрения образования спиновой жидкости, оказалась существенно более сложной и не позволила прийти к ясным результатам.

Оценивая результаты работы в целом, отмечу, что постановка метода ЯМР во главу угла исследования квантовых спиновых систем с беспорядком и фрустрациями, образованных магнитными ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ , продемонстрировала свою эффективность для изучения магнитной структуры и магнитных фазовых переходов, особенно в случае систем пониженной размерности. Это обстоятельство определяет **практическую ценность** настоящего исследования.

Перечислю те основные **наиболее важные результаты работы**, которые делают автора достойным присуждения ему ученой степени доктора физико-математических наук.

1. Сосуществование неелевского и халдейновского порядка в квазиодномерной системе  $\text{NiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$ .

2. «Китаевская физика» в 2D магнетике  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$  с решеткой типа пчелиных сот.

3. Температурная зависимость корреляционной длины, свидетельствующая о существовании перехода Березинского-Костерлица-Таулесса в соединении  $\text{InCu}_{2/3}\text{V}_{1/3}\text{O}_3$ .

4. Необычные магнитные кластеры в разупорядоченном фрустрированном 2D магнетике  $\text{YBaCo}_3\text{AlO}_7$ .

5. Механизм образования магнитного полярона в кобальтите лантана  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ .

Рецензируемая диссертация не свободна от некоторых погрешностей и **замечаний**.

1. В работе подробно исследуется влияние беспорядка на магнитное состояние различных спиновых систем. Результат разупорядочения описывается как неоднородное магнитное состояние или разбиение системы на магнитные кластеры. Хорошо известно, что беспорядок в различных 1D, 2D и 3D спиновых системах приводит к образованию квантовой критической фазы Гриффитса, которая обладает специфической спиновой динамикой, которая часто и успешно исследуется методом ЯМР, а также характеризуется аномальными температурными зависимостями магнитной восприимчивости. Сценарий с образованием фазы Гриффитса универсален и достаточно хорошо исследован теоретически и экспериментально. Фаза Гриффитса представляет собой совокупность магнитных кластеров, образующихся в результате разброса параметров системы, задающегося некоторой функцией распределения (как правило степенной). Однако, несмотря на явное наличие аналогичных эффектов, в диссертационной работе проблематика фазы Гриффитса не обсуждается.

2. В главе 4 утверждается, что у  $\text{LiSbCuO}_4$  в поле  $\sim 13$  Тл возникает переход в фазу спинового нематика. Если это так, то с одной стороны перехода спиновые флуктуации должны быть изотропны, а с другой (соответствующей нематической фазе) – анизотропны. Прямого доказательства такого поведения в диссертационной работе не приводится. Фактически в работе обнаружен некоторый спин-флуктуационный переход, то есть резкое изменение характеристик спиновых флуктуаций без изменения типа магнитного порядка [Успехи физических наук, **194**, 23 (2024)]. Переход в фазу спинового нематика является частным случаем спин-флуктуационного перехода и может быть надежно детектирован в экспериментах по ЭПР на монокристаллах. По моему мнению, приведенных в диссертационной работе



данных недостаточно для однозначного доказательства возникновения нематического состояния у  $\text{LiSbCuO}_4$ .

3. Раздел главы 7, посвященный исследованию  $\text{VO}_x$  нанотрубок, не учитывает результаты, полученные другими научными группами. Так в диссертационной работе не приняты во внимание следующие экспериментальные факты [Physical Review B, **84**, 094426 (2011)]: (1) наличие магнитного перехода при 100 К, связанного с локализацией свободных электронов на ионах ванадия, приводящего к изменению их зарядового и спинового состояния; (2) разбиение системы на магнитные кластеры в результате образования фазы Гриффитса; (3) образования антиферромагнитных димеров в результате реакции на скручивание относительно жестких плоскостей  $\text{VO}_x$  в многостеночную нанотрубку; (4) связь магнитных характеристик  $\text{VO}_x$  нанотрубок и прекурсоров, образующихся при их гидротермальном синтезе. Эти особенности магнетизма  $\text{VO}_x$  нанотрубок непосредственно влияют на оценки концентраций тех или иных спиновых фрагментов и, в частности, ставят под вопрос образование тримеров, о котором говорится в диссертационной работе. В результате, уровень обсуждения данных в этой части работы отличается от основного текста по полноте анализа и не позволяет сделать определенных выводов.

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 паспорту специальности 1.3.12 – «физика магнитных явлений» (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

приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете 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,  
Лауреат Международной премии им. Е.К. Завойского,  
Главный научный сотрудник лаборатории новых магнитных и  
сверхпроводящих материалов  
ФГБУН «Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина  
Российской академии наук»

Демишев Сергей Васильевич

8 апреля 2024 г.

Контактные данные:

тел.: 7(916)6230418, e-mail: demishev@hppi.troitsk.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

108840, г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе, д. 14,  
ФГБУН Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина  
Российской академии наук

Тел.: +7(495)851 05 82; e-mail: hpp@hppi.troitsk.ru

Подпись главного научного сотрудника

ФГБУН Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина  
Российской академии наук С.В. Демишева удостоверяю:

Ученый секретарь ИФВД РАН



Т.В. Валянская

8 апреля 2024 г.