

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной
деятельности ФГАОУ ВО КФУ,
профессор

Д.К. Нургалиев

26 декабря 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе

Садыкова Алмаза Фаритовича «МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ LiCu_2O_2 И NaCu_2O_2 », представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Диссертационная работа выполнена на **актуальную** тему. Сегнетомагнетики (мультиферроики) привлекают повышенное внимание как с точки зрения получения фундаментальных знаний о магнитоэлектрических явлениях, так и в прикладном аспекте, так как на их основе предполагается создание бесконтактных магнитоэлектрических преобразователей. Соединения LiCu_2O_2 , NaCu_2O_2 являются прекрасными объектами для исследования природы магнитоупорядоченных состояний с несоизмеримыми с периодом кристаллической решетки спиральными спиновыми структурами. В LiCu_2O_2 формирование спиновых спиралей сопровождается возникновением макроскопической электрической поляризации. Кристаллическая структура NaCu_2O_2 имеет ту же симметрию, что и LiCu_2O_2 , однако спиновые спирали устроены иначе, и это вещество не становится сегнетомагнетиком при переходе в магнитоупорядоченное состояние.

Глава 1 является обзорной. Со знанием дела изложены основные результаты, полученные в предыдущих исследованиях, формулируются задачи и цели исследования.

Следует сразу отметить, что данная работа экспериментальная, и выполнена она в прекрасно зарекомендовавшей себя группе ЯМР исследований в Институте физике металлов УрО РАН в г. Екатеринбург. Попутно с применением методов ядерного магнитного и квадрупольного резонансов (ЯМР/ЯКР) определялись также температурные зависимости магнитной восприимчивости в интервале температур от 10 до 300К при различных ориентациях внешнего магнитного поля и проверялось качество образцов. Вид спектров ЯМР, записанных в магнитном поле порядка 90 кЭ при T=10 K приведен в Главе 5, на рис. 5.1, 5.2 для LiCu_2O_2 и на рис. 5.3, 5.4 для NaCu_2O_2 . В автореферате эти спектры

показаны на Рис. 4. Видно, что они содержат большое число линий. Успех в расшифровке таких богатых спектров – несомненное свидетельство **высокой квалификации** доктора наук. В отличие от других исследовательских групп, работающих над этой проблемой, анализировались спектры всех ядер, $^{63,65}\text{Cu}^{(+)}$, ^7Li , ^{23}Na , входящих в состав изученных соединений. Благодаря совместному и самосогласованному анализу данных, полученных от всех исследуемых ядер-зондов, получены **новые важные** результаты об упорядочении спинов в этих соединениях.

В Главе 2 описаны используемые образцы и методика измерений. Образцы LiCu_2O_2 (S1) и NaCu_2O_2 являются однодоменными, что позволило исследовать спектры при различных ориентациях внешнего магнитного поля по отношению к кристаллографическим осям монокристаллов.

Глава 3 посвящена описанию методики моделирования спектров ЯМР/ЯКР. Известная компьютерная программа «Simul» усовершенствована по части учета пространственного направления спинов в спиральных структурах с возможностью различать углы закручивания в различных спиновых цепочках. Приводятся сведения о природе локальных электрических и магнитных полей на исследуемых ядрах. Приводятся и анализируются спектры при температурах выше температур магнитного упорядочения спинов. **Определены** градиенты электрических полей на ядрах, которые позже используются для моделирования спектров ЯМР/ЯКР в магнитоупорядоченных состояниях спинов. Отмечается, что модель точечных зарядов не позволяет получить значений градиентов электрических полей, близких экспериментально определенным.

Глава 4 посвящена исследованию ЯМР в парамагнитных фазах. Приводятся температурные зависимости сдвигов частот магнитного резонанса. Выделяются парамагнитные и диамагнитные вклады. **Квалифицированно** поясняется их происхождение. Результаты приведены в Таблице 4.1 (в автореферате – Таблица 1). В заключительном параграфе этой главы описаны результаты по исследованию низкочастотной спиновой динамики. Для этого были **определенны** температурные зависимости скорости ядерной спин-решеточной релаксации на различных ядрах при разных ориентациях монокристаллов относительно внешнего магнитного поля. **Обнаружено**, что в мультиферроике LiCu_2O_2 происходит значительное подавление спиновых флуктуаций. Максимум ослабления флуктуаций достигается при температуре порядка 150 К. При дальнейшем охлаждении изотропия спиновых флуктуаций восстанавливается.

В главе 5, как уже отмечалось, приводятся зарегистрированные спектры в магнитно-упорядоченных фазах. В таблицах 5.1 и 5.2 **приведены значения определенных доктором** параметров (углов), характеризующих направление спинов меди в геликообразных структурах NaCu_2O_2 и LiCu_2O_2 , соответственно. Приведенная в конце автореферата объединенная таблица содержит основные параметры геликов в обоих соединениях.

Наиболее важными нам представляются следующие результаты:

1. Определены компоненты тензора ГЭП в месте расположения ядер $^{63,65}\text{Cu}$ ($I=3/2$), ^7Li ($I=3/2$), и ^{23}Na ($I=3/2$), спиновые и орбитальные вклады в сдвиги линий ЯМР и магнитную восприимчивость.
2. Обнаружено, что в парамагнитной фазе мультиферроика LiCu_2O_2 при понижении температуры в направлении оси **с** наблюдается значительное подавление спиновых флуктуаций, связанное с развитием 2D корреляций ближнего порядка в плоскостях, содержащих ионы Cu^{2+} . Максимум анизотропии флуктуаций достигается при $T= 150$ К.

Дальнейшее охлаждение LiCu_2O_2 до температуры магнитного упорядочения восстанавливает изотропию флюктуаций в системе. В купрате NaCu_2O_2 спектр спиновых флюктуаций остается изотропным во всем диапазоне температур.

3. Установлена пространственная ориентация спиновых спиралей в LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 в отсутствие внешнего магнитного поля и в поле $H_0 \approx 93\text{-}94$ кЭ, направленном вдоль той или иной оси кристалла. Выяснено, что спиновые спирали в данных соединениях не лежат ни в одной из кристаллографических плоскостей ab , bc или ac .

Плоскости спиралей параллельны только в цепочках, составляющих бислой $-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{M}-$ и $-\text{M}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-$. Направления закручивания магнитных моментов в этих цепочках в NaCu_2O_2 – противоположны, а в LiCu_2O_2 – совпадают. Внешнее магнитное поле $H_0 \approx 93\text{-}94$ кЭ, направленное вдоль оси **c** кристалла, практически не изменяет пространственной ориентации спиновых спиралей в цепочках Cu^{2+} , имеющей место при $H_0 = 0$, а направленное вдоль осей **a** и **b** – поворачивает плоскости спиновых спиралей, стремясь сориентировать их нормаль **n** вдоль внешнего магнитного поля.

Полученная информация, несомненно, поможет лучше понять природу магнитоэлектрической связи в LiCu_2O_2 и причины отсутствия макроскопической электрической поляризации в NaCu_2O_2 . Приведенное в диссертации описание имеющихся в литературе сценариев формирования магнитоэлектрической связи производит приятное впечатление. Кстати сказать, пара сценариев, довольно популярных в зарубежной литературе, основательно раскритикованы. Диссертант пришел к выводу, что наиболее подходящим для объяснения его данных является сценарий, предложенный А.С. Москвиным и Дрешлером С.Л.. Отмечено также, что отсутствие макроскопической электрической поляризации в NaCu_2O_2 , возможно, также связано с тем, что в NaCu_2O_2 , в отличие LiCu_2O_2 , происходит компенсация векторов электрической поляризации из-за различия в строении спиновых геликсов.

Замечания:

1. При анализе и оценках перенесенных сверхтонких полей на ядра катионов Li^+ , Na^+ и Cu^+ (стр. 86-87) предполагается, что роль заполненных электронных s- оболочек мала и не учитывается, хотя в тексте они упомянуты. С этим трудно согласиться. Судя по опыту расчетов [см. М.В Еремин и О.Г. Хуцишвили, Механизмы возникновения локальных магнитных полей на ядрах диамагнитных катионов в парамагнетиках. ФТТ. 29(9), стр. 2687-2692, 1987 приведенные там ссылки], эффекты перекрывания заполненных электронных s- оболочек с оболочками мостиковых ионов кислорода играют определяющую роль в формировании изотропной спиновой плотности на ядрах диамагнитных катионов. Малость интегралов перекрывания компенсируется большими значениями квадратов модулей s-функций на ядрах диамагнитных катионов. Что касается предполагаемых в диссертации переносов электрона в незаполненные 2p- и 3p- оболочки Li^+ и Na^+ , соответственно, то, как нам представляется, соответствующие им интегралы переноса, поделенные на энергию переноса (параметры ковалентности), малы по сравнению с интегралами перекрывания. Приведенное выше замечание касается и поля на Cu^+ , поэтому мы поддерживаем идею о зарядовом состоянии $\text{Cu}^{+1.2}$ с $3z^2-r^2$ -дыркой. Для более уверенных выводов в этом плане необходимы расчеты интегралов перекрывания электронных оболочек мостиковых кислородов с s-оболочками иона Cu^+ . Важная роль ковалентности на связи $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}$ в диссертации отмечена правильно.

2. При анализе перенесенных магнитных полей на ядра лития и натрия автор использует значения радиальных средних для бора и алюминия, ссылаясь при этом на работу Harvey et al. 1972 года. Однако есть более поздняя работа J.R. Morton and K. F. Presson, J. of

Magnetic Resonance **30**, 577-582 (1978), в которой проведены более основательные расчеты параметров сверхтонких взаимодействий на радиальных функциях Германа – Скилмана для большого числа элементов. Рассчитанные ими значения для бора и алюминия больше приведенных Harvey et al. 1972 года.

3. Термин “температура Нееля”, используемый диссидентом, как нам представляется, неточно соответствует спиновым упорядочениям в LiCu_2O_2 и NaCu_2O_2 . Вероятно, лучше говорить о температуре формирования спиновых геликсов.

4. Замечания по оформлению. В тексте диссертации имеются некорректные выражения. Например, на стр. 16: «учет кулоновского взаимодействия ... порождает зарядовую щель в электронном спектре ...»; на стр. 19: «Этими авторами была предложена модель, в которой плоскость поляризации магнитных моментовпредставляет собой эллипс». В списке литературы у ссылки под номером 60 не указан год. Очень часто используется англоязычный порядок слов в фразах типа “ ^{23}Na ЯКР/ЯМР измерения”, “ CuO_5 пирамид”, “ Cu^{2+}O_2 цепочки” и др. вместо русскоязычного “измерения ЯКР/ЯМР ^{23}Na ” “пирамид CuO_5 ”, “цепочки Cu^{2+}O_2 ” (стр. 5, 7, 8, 10, 11, 18, 19). Есть пропущенные (и лишние) запятые.

Приведенные замечания не касаются основных результатов экспериментального исследования. Результаты **новы и достоверны**. Результаты диссертации опубликованы в лучших российских журналах и прошли серьезную апробацию на конференциях. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Диссертация обсуждена на заседании кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии Казанского (Приволжского) федерального университета 20 декабря 2017 года, протокол № 5

По общему мнению членов кафедры, диссертация Садыкова Алмаза Фаритовича «МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ LiCu_2O_2 И NaCu_2O_2 » удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Отзыв составили:

д.ф.м.н., проф. Еремин М. В.
meremin@kpfu.ru

Еремин Михаил Васильевич

к.ф.м.н., доц. Дуглав А.В.
Alexander.Dooglav@kpfu.ru

Дуглав Александр Васильевич

Заведующий кафедрой
квантовой электроники и
радиоспектроскопии,
д.ф.м.н., проф. Тагиров М.С.
Murat.Tagirov@kpfu.ru

Тагиров Мурат Салихович

Казань 420008, ул. Кремлевская 18. Тел.: (843) 2-31-51-16

*С обзывом однокомиссионером
Садыков А.Ф.
09.01.2018*

Сведения о ведущей организации

Полное наименование: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

Краткое наименование: ФГАОУ ВО "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

Почтовый адрес: 420008, Россия, РТ, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

Тел.: +7 (843) 233-71-09

E-mail: public.mail@kpfu.ru

<http://www.kpfu.ru/>

Основные научные направления

1. Магнитные и спектроскопические характеристики многофункциональных материалов для приложений в биомедицине, наноиндустрии и инфокоммуникационных технологиях.
2. Анализ влияния локального атомного окружения на магнитные, транспортные свойства и фотопроводимость систем с наноразмерными неоднородностями методом мессбауэровской спектроскопии. Магнитные структуры, спиновый транспорт и методы направленной модификации физических свойств в функциональных магнитных материалах.
3. Необычные основные состояния и магнитные упорядочения в низкоразмерных сложных оксидах.
4. Новые микро- и наноустройства на основе низкоразмерных систем сильнокоррелированных электронов.
5. Структуры с распределенным параметром порядка

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация

Садыкова Алмаза Фаритовича «МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ LiCu_2O_2 И NaCu_2O_2 », представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

1. Mukhamedshin I.R. Evolution of Co charge disproportionation with Na order in Na_xCoO_2 [Text] / I. R. Mukhamedshin, A.V. Dooglav, S.A. Krivenko, H. Alloul // Phys. Rev. B –v.90. -2014. –p.115151.
2. Orlova A.Yu., Gainov R.R., Dooglav A.V., Pen'kov I.N. Electronic structure and indirect spin-spin interactions in bournonite (CuPbSbS_3) according to antimony nuclear quadrupole resonance // JETP Letters 2013, Vol. 97, No 7, 413-418.
3. Alloul H. ^{23}Na NMR study of sodium order in Na_xCoO_2 with 22 K Neel temperature [Text] / H. Alloul, I.R. Mukhamedshin, A.V. Dooglav, Ya.V. Dmitriev, V.-C.Ciomaga, L. Pinsard-Gaudart, and G. Collin // Phys. Rev. B -v.85. -2012. -p. 134433.
4. Alakshin E.M. The Calcium Carbonate Geological Samples Study by ^3He NMR/ E.M. Alakshin, R.R. Gazizulin, A.V. Klochkov, E.I. Kondratyeva, A. Laskin, M.S. Tagirov//Applied Magnetic Resonance. - 2017. - Vol.48, Is.7. - P.723-729.
5. Алакшин Е.М., Протонный ЯМР водных коллоидных растворов наноразмерных кристаллических частиц LaF_3 и $\text{LaF}_3:\text{Gd}^{3+}$ [текст] / Е.М. Алакшин, Б.И. Гизатуллин, М.Ю. Захаров, А.В. Клочков, Т.М. Салихов, В.Д. Скирда, М.С. Тагиров // ФНТ. - 2015. -T.41.,N.1. - C.86-89.
6. Мамин Г.В. ЭПР исследование упорядоченного аэрогеля на основе Al_2O_3 / Г.В. Мамин, С.Б. Орлинский, А.А. Родионов, М.С. Тагиров // Письма в ЖЭТФ. - 2015.- Т. 102, Вып. 9.- С. 714-717
7. Еремин М.В. Энергетический спектр низколежащих состояний в $\text{Sr}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$ и природа магнитоэлектрического эффекта/ Еремин М.В./ Письма в ЖЭТФ. -2017. -Т. 105. -В. 11. -С. 664 – 667.
8. Еремин М.В. О коллективных спиновых возбуждениях в купратных ВТСП с электронным допированием/ М.В. Еремин, М.А. Малахов// Письма в ЖЭТФ. -2016.-Т. 104.- С. 13-17.
9. Schaile S., von Nidda H. -A. Krug, Deisenhofer J., Eremin M.V. et al. ESR evidence for partial melting of the orbital order in LaMnO_3 below the Jahn-Teller transition//Phys. Rev. B. - 2014. - Vol.90, Is.5. - Art. №054424.

Ученый секретарь Института физики К(П)ФУ
доктор физ.-мат. наук

Ю. Н. Прошин

Подпись Ю.Н.Прошина заведш
Спец.по УМР/Шайхутдинова С.И/11 //

11

