

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Журенко Сергея Викторовича «ЯМР спектроскопия геликоидальных и холдейновских магнетиков», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Кандидатская диссертация Журенко С.В. посвящена исследованию магнитной структуры бинарного гелимагнетика FeP и новых холдейновских цепочек методом ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{31}P . В настоящее время низкотемпературные измерения в физике конденсированного состояния активно развиваются в ведущих мировых научных центрах. Интерес к низкоразмерным магнитным системам, т.е. веществам с пониженной размерностью магнитной подсистемы и к соединениям с фрустрацией обменного взаимодействия, растёт с каждым годом.

Актуальность Научный интерес к соединению FeP обусловлен необычной зонной структурой с полу-Дираковской точкой и крайне сложной геликомагнитной структурой в основном состоянии, детали и механизмы образования которой вызывают споры в научном сообществе. Согласно нейтронографическим данным, магнитная структура FeP представляет сложную несоизмеримую двойную геликоиду, тогда как данные Мёссбауэровской спектроскопии указывают на одинарную сильно анизотропную ангармоничную геликоиду.

Согласно теории Холдейна, антиферромагнитные цепочки с полупростым значением спина обладают свойствами, отличающимися от свойств цепочек с целочисленным спином. В соединениях, содержащих цепочки магнитных ионов со спином $S=1$, реализуется неупорядоченное основное состояние со щелью в спектре магнитных возбуждений. В 2016 году за общий вклад в теорию топологических фаз материи Ф. Д. М. Холдейн был удостоен Нобелевской премии по физике, что подтверждает, что поиск и исследование холдейновских систем является актуальным направлением в фундаментальной физике твердого тела.

Научная и практическая значимость диссертации заключается в том, что полученные в ней результаты, позволили описать магнитную структуру FeP на основе ЯМР-спектров, полученных на ядрах немагнитных ионов. Это позволило разрешить противоречия, присутствующие в литературных данных. Поскольку FeP считается перспективным соединением для использования в качестве материала анода литиевых батарей, результаты, полученные диссертантом, могут дать толчок прикладным исследованиям в данном направлении.

Результаты ЯМР измерений, полученные Журенко С.В., позволили полностью исследовать основное состояние новых металлорганических систем NH_4VPO_4 и $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$. В частности, методом ЯМР показано, что данные соединения убедительно проявляют признаки холдейновских цепочек на основе V^{3+} .

Значимость полученных результатов для фундаментальной науки наглядно демонстрируется активным цитированием статей по теме диссертации.

Достоверность защищаемых положений и выводов подтверждается использованием современного экспериментального оборудования и высококачественных заводских ЯМР-стандартов. Также важным результатом является согласие разработанных и примененных моделей с экспериментальными данными, а также их апробация публикациями в ведущих рецензируемых научных журналах и докладами на крупных российских и международных конференциях.

Новизна проведённых диссертантом исследований и полученных результатов заключается в следующем:

1. Подробно исследована эволюция магнитной структуры FeP в широком диапазоне магнитных полей, обнаружен и подробно описан спин-реориентационный переход.
2. Обнаружено яркое явление стабилизации магнитной геликоида FeP путём 10% замещения фосфора на мышьяк. В большинстве известных магнетиков внесение дополнительного кристаллографического беспорядка, например легированием, ведёт к разрушения спиновой спирали.
3. Благодаря результатам ЯМР-спектроскопии стало возможным с уверенностью заявить об открытии двух новых холдейновских систем на основе ионов ванадия, что удвоило количество известных научному сообществу холдейновских цепочек на основе иона V^{3+} .
4. Определены величины холдейновской щели в двух новых соединениях.

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы. Объем диссертации 178 страниц, включая 69 рисунков и 6 таблиц. Список литературы состоит из 236 наименований.

Во введении сформулированы актуальность темы, цели и задачи работы, а также научная новизна и практическая значимость результатов диссертации. Представлены положения, выносимые на защиту, и сведения об апробации диссертационной работы.

Первая глава разделена на две смысловые части и содержит литературный обзор по геликоидальным магнетикам структуры **V31** и холдейновским магнетикам.

Во второй главе описан основной метод исследования, применённый в данной работе, — ЯМР-спектроскопия. Рассмотрен вывод трапецевидной линии ЯМР для упорядоченного антиферромагнетика, не искажённым магнитным полем, а также двурогая линия ЯМР в нулевом внешнем магнитном поле, характерная для спиральных магнетиков. Приведено описание ЯМР-спектрометра, разработанного диссертантом.

В третьей главе представлены результаты исследования геликоидального магнетика FeP. Проведено обширное исследование как поликристаллического образца, так и монокристалла. Исследована эволюция магнитной структуры в широком диапазоне внешних магнитных полей, а также влияние 10% замещения фосфора на мышьяк.

Четвертая глава посвящена исследованию новых металлоорганических соединений. Методом ядерного магнитного резонанса убедительно показано холдейновское поведение NH_4VPO_4 и $(en\text{H}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$. Исследована спиновая динамика систем.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Автореферат соответствует содержанию диссертации и полностью отражает её структуру.

Особо хотелось отметить высокую квалификацию диссертанта в области ЯМР аппаратуры и развития методов ЯМР спектроскопии. Им, в соавторстве с коллегами, была выполнена модернизация спектрометра старого поколения фирмы Брукер. Также был разработан и реализован цифровой ЯМР спектрометр по принципу прямой генерации и оцифровки сигнала. Это позволило проводить эксперименты, представленные в данной работе, на аппаратуре, соответствующей современному мировому уровню.

Очень понравился комплексный подход при исследовании геликоидального магнетика FeP , которому посвящена полностью третья глава. Были записаны спектры, и, на основе разработанной феноменологической модели, был сделан вывод о наличии спин-реориентационного перехода. Это важный и интересный результат, который включен в положение, выносимое на защиту. Для подтверждения данных выводов, был сделан дополнительный эксперимент с помощью другой методики, а именно – измерение полевой зависимости удельной теплоемкости. Но автор работы на этом не остановился, а провел сложные с технической точки зрения эксперименты, на монокристалле данного соединения. Были подтверждены предыдущие выводы, и получены новые результаты. Далее был проведен еще один комплекс измерений на соединениях с замещением фосфора на мышьяк. Был получен важный результат о стабилизации магнитной структуры при 10% процентном замещении мышьяка. Такой комплексный подход при проведении и постановке эксперимента явно указывает на высокую квалификацию диссертанта.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. На рисунке 2.1 приведена наглядная иллюстрация низкой чувствительности ЯМР экспериментов, из которой видно, что из 2 миллионов ядер, вклад в сигнал вносят только 128 ядер. Однако не указано, для какой температуры и какого ядра проведены данные расчеты.
2. В главе 2.7 описывается спектрометр на основе высокоскоростного АЦП (стр.94), в котором имеется функция суммирования сигнала. Поскольку это самостоятельный прибор, возникает вопрос: каким образом реализована функция альтернирования (циклирования) импульсной последовательности, необходимая для подавления паразитного сигнала? И второй вопрос: используется ли дополнительное бланкирование (например ключ) приемного

тракта, после первого предусилителя или перед АЦП, либо достаточно встречных диодов на входе первого предусилителя? Какое минимальное «мертвое» время приемного тракта удалось реализовать в данном спектрометре?

3. На рисунке 3.1 приведены спектры на поликристаллическом соединении FeP, измеренные на различных частотах. Наблюдается явная трансформация формы линии в полях больше 4 Тл, что объясняется наличием спин-реориентационного перехода в сильных полях. С другой стороны, для монокристаллических образцов (рисунок 3.8), не видно столь драматической трансформации спектров в зависимости от поля, следует ли из этого эксперимента наличие спин-реориентационного перехода?
4. В четвертой главе обсуждается температурная зависимость скорости спин решеточной релаксации на ядрах фосфора. В тексте сказано: «Кривые восстановления ядерной намагниченности ^{31}P показали двойное экспоненциальное поведение и были аппроксимированы суммой двух растянутых экспоненциальных функций $\exp[-(\tau/T_1)\beta]$ ». Чем обусловлен выбор такого типа функции? Каков физический смысл параметра β ? Почему для двух экспонент этот параметр брался одинаковым? В тексте об этом почти ничего не сказано. Обработывались ли эти данные «классическим» способом: суммой двух экспонент с разными значениями T_1 ?

5. Разное:

- Ни в одной формуле в тексте, которая заканчивает предложение, нет точки.
- Разный размер шрифта осей на рисунках, на некоторых рисунках оси подписаны на русском, на других на английском, хотелось бы однообразности.
- На рисунке 1.31 не обозначено, в каких единицах измеряется скорость спин решеточной релаксации.
- В соответствии с ГОСТ векторные величины набираются прямым с полужирным выделением без стрелки шрифтом.
- На странице 134 приведено предложение: «Однако с увеличением поля наблюдается отклонение от уравнения (3.15)». В тексте формулы 3.15 не существует.
- На странице 34 приведена масса нейтрона $1.6605 \cdot 10^{-27}$ кг. Это не масса нейтрона, а атомная единица массы. Масса нейтрона составляет 1.08 а.е.м или $1.674927 \cdot 10^{-27}$ кг.

Тем не менее, эти замечания не носят принципиального характера и не снижают научной значимости работы.

Диссертация Журенко Сергея Викторовича «ЯМР спектроскопия геликоидальных и холдейновских магнетиков» представляет собой законченную научно-

квалификационную работу, удовлетворяющую всем требованиям к кандидатским диссертациям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, а ее автор, Журенко Сергей Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Герашенко Александр Павлович, доктор физико-математических наук, Ведущий научный сотрудник лаборатории Кинетических явлений, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН).

Эл. почта: Gerashenko@mail.ru, раб. тел. +7(343) 378-38-39.

27 марта 2025 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН).

Адрес: 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

Список основных работ официального оппонента доктора физико-математических наук А.П. Геращенко по тематике диссертации С.В. Журенко "ЯМР спектроскопия геликоидальных и холдейновских магнетиков" в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Магнитное состояние кобальта в слоистом халькогениде $\text{Fe}_4\text{Co}_3\text{Se}_8$ / Ю. В. Пискунов, В.В. Оглобличев, А.Ф. Садыков, Д.Ф. Акрамов, А.Г. Смольников, А.П. Геращенко, Н.В. Селезнева, Н.В. Баранов. Физика металлов и металловедение . - 2024. - V. 125. - P. 16-24. DOI: 10.31857/S0015323024010035.
2. Сверхтонкие взаимодействия в дихалькогенидах Cr_xNbSe_2 ($x = 0.33, 0.5$): ^{93}Nb ЯМР исследование. А.Г. Смольников, Ю.В. Пискунов, В.В. Оглобличев, А.Ф. Садыков, М.Е. Кашникова, Н. А. Уткин, А.П. Геращенко, Д.Ф. Акрамов, Н.В. Селезнева, Н. В. Баранов. Физика металлов и металловедение. -2024. - V. 125. - P. 25- 31. DOI: 10.31857/S0015323024010042.
3. Магнитное состояние слоистых халькогенидов кобальта Co_7Se_8 и Co_7Te_8 / Ю. В. Пискунов, В. В. Оглобличев, А. Ф. Садыков, Д. Ф. Акрамов, А. Г. Смольников, А. П. Геращенко, Н. В. Селезнева, Н. В. Баранов. Письма в ЖЭТФ. - 2023. - V. 117. - P. 57- 64. DOI:10.31857/S1234567823010081.
4. Valence state of chromium ions in the half-metallic ferromagnet CrO_2 probed by ^{53}Cr NMR. Y. V. Piskunov, A. F. Sadykov, V. V. Ogloblichev, A. G. Smolnikov, A. P. Gerashenko, P. Z. Si. Physical Review B. - 2022. - V. 106. - P. 94428- 94435. 10.1103/PhysRevB.106.094428.
5. Superparamagnetic behaviour of metallic Co nanoparticles according to variable temperature magnetic resonance / Ilya V. Yakovlev, Stanislav S. Yakushkin, Mariya A. Kazakova, Sergey N. Trukhan , Zoya N. Volkova, Alexander P. Gerashchenko, Andrey S. Andreev, Arcady V. Ishchenko, Oleg N. Martyanov, Olga B. Lapina, Jean-Baptiste d' Espinose de Lacaillerie. Physical Chemistry Chemical Physics. - 2021. - V. 23. - P. 2723- 2730. DOI:10.1039/D0CP05963C.
6. Short-range magnetic order in the paramagnetic phase of cubic SrMnO_{3-x} ($x < 0.005$): An ^{17}O and ^{87}Sr NMR study / A. Gerashenko, A. Trokiner, S. Verkhovskii, Z. Yolkova, A. Germov, K. Mikhalev, A. Yakubovskii. Physical Review B. - 2020. - V. 102. - P. 134408-134416. DOI: 10.1103/PhysRevB.102.134408.
7. $^{63,65}\text{Cu}$ NMR study of the magnetically ordered state of the multiferroic CuFeO_2 . Yasily V.Ogloblichev, Almaz F.Sadykov, Yuji Furukawa, Qing-Ping Ding, Alexey G.Smolnikov, Yuri V.Piskunov, Konstantin N.Mikhalev, Alexander P.Gerashenko, Anhua Wu, Sergei N.Barilo, Sergei V .Shiryaev. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2020. - V. 504. - P. 166668- 166672. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166668.