

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФИЦ КазНЦ РАН

член-корр. РАН, д.ф.м.н. Калачев А.А.

«19» марта 2025 г.

**ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**  
**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.**

Исследования квантовых магнитных явлений в спиновых системах с уменьшенной пространственной размерностью магнитных взаимодействий являются захватывающей областью исследований в физике конденсированного состояния. В таких системах становятся значимыми квантовые эффекты и могут устанавливаться основные состояния и спиновые возбуждения, не наблюдаемые в трехмерных системах. Экспериментальный поиск и исследования реализаций спиновых систем, где магнитный обмен между локализованными спинами ограничен одним (1D) или двумя (2D) пространственными измерениями, важен для проверки современных теорий квантового магнетизма и для исследования новых магнитных явлений. Одними из самых необычных видов одномерных спиновых структур – цепочек – являются цепочки со спиральными спиновыми корреляциями и халдейновские (Haldane) цепочки, т.к. основное состояние в обоих случаях нетривиально. Отдельный интерес представляет собой проблема влияния неоднородности кристаллической структуры на основное состояние и спиновые возбуждения в таких системах. Эта проблема привлекала активное внимание исследователей не так давно, а ввиду того, что соединений, обладающих вышеуказанными свойствами обнаружено не так много, каждое новое исследование вносит существенный вклад в понимание физической картины. Вследствие этого представленная диссертационная работа, безусловно, является **актуальной**. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР), являясь локальным методом исследования магнитных,

зарядовых и решеточных свойств вещества, очень хорошо зарекомендовал себя при исследовании этого класса соединений. Сочетание ЯМР-спектроскопии, ЯМР-релаксометрии, Мёссбауэровской спектроскопии и характеристики объемных магнитных и термодинамических свойств исследуемых образцов составило эффективный метод экспериментального исследования.

В соответствии с вышеизложенным, для достижения поставленной цели – изучения магнитной структуры бинарных гелимагнетиков на основе железа и халдейновских магнетиков на основе ванадия методом спектроскопии ЯМР – были поставлены и решены следующие задачи: 1. Исследование поликристаллического образца FeP методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{31}\text{P}$ . Разработка феноменологической модели пространственного распределения локальных полей на ядре немагнитного иона, до и после спин-реориентационного перехода. 2. Исследование влияния ориентации внешнего магнитного поля на распределение наведённых полей на ядра  $^{31}\text{P}$ . Сравнительный анализ моделей магнитной структуры FeP. 3. Исследование влияния изовалентного замещения фосфора на мышьяк на магнитную структуру фосфида железа. 4. Исследование холдейновского поведения новых металлорганических соединений на основе ванадия:  $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$  и  $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$ . Определение величины холдейновской щели в этих соединениях. 5. Характеризация основного состояния  $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$  и  $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$  методом ЯМР-спектроскопии. Исследование спиновой динамики системы в широком диапазоне температур.

Диссертация С.В. Журенко состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 178 страницах, содержит 70 рисунков.

Во *введении* формулируется научная проблема, которой посвящена диссертация, обосновывается актуальность исследования, выбор методов и обозначены цели, задачи и объекты исследования.

*Первая глава* посвящена краткому литературному обзору объектов исследования. Рассмотрены основные типы несоизмеримых магнитных порядков, рассказано об физических свойствах соединений семейства  $\text{B}_3\text{1}$ , изложены результаты имеющихся исследований их магнитной структуры методами нейтронной, месбауэровской и ЯМР спектроскопии. Рассмотрены теоретические описания и экспериментальные данные исследования халдейновских спиновых цепочек.

Во *второй главе* изложены описания основной экспериментальной методики представленной диссертационной работы: ЯМР и ЯМР в нулевом внешнем поле. Описан

высокочастотный полностью цифровой ЯМР-спектрометр, в создании которого автор диссертации принимал активное участие.

Хочется отметить высокую информативность и удобство изложения в обеих этих главах.

*Третья и четвертая главы* содержат оригинальные результаты, анализ и выводы исследований.

*Третья глава* посвящена результатам ЯМР-спектроскопии поликристаллов и монокристаллов спирального магнетика  $\text{FeP}_{1-x}\text{As}_x$  ( $x = 0, 0.1$ ).

*В четвертой главе* изложены результаты исследований новых металлорганических холдейновских цепочек на основе  $\text{V}^{3+}$   $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$  и  $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$ .

На защиту вынесено пять научных **положений**. Все *выводы хорошо обоснованы* и не вызывают возражений.

В работе получен ряд **новых** результатов. Не останавливаясь на их полном перечислении, отметим наиболее, с нашей точки зрения, интересные из них:

- Обнаружен спин-реориентационный переход, происходящий в гелимагнетике FeP во внешних магнитных полях около 4 Тл при субгелиевых температурах. Обнаружено, что этот переход подавляется при частичной замене фосфора на мышьяк в кристаллической структуре, такая замена стабилизирует спиновую спираль в этом соединении.

- При помощи метода ЯМР удалось доказать холдейновский характер поведения спиновой системы  $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$  и  $(\text{enH}_2)_{0.5}\text{VPO}_4\text{OH}$  и определить величину спиновой щели.

**Практическая значимость** работы заключается прежде всего в демонстрации возможностей локальных методов, которые позволили доказать существование и определить параметры спиновых состояний, не определяемых другими методами исследования. Также хочется отдельно отметить разработку и создание оригинального импульсного ЯМР спектрометра.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых журналах, соответствующих специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния, входящих в базу Web of Science, из них три в журналах первого квартиля SJR. Также опубликовано более 11 статей в сборниках трудов конференций и тезисов докладов.

## Вопросы и замечания к диссертационной работе:

1. Представленные на рис. 3.1 спектры ЯМР для порошкового образца FeP, измеренные на разных частотах, содержат в полях выше 4 Тл компоненты, условно названные «трапецевидной» и «двурогой». Почему размах трапецевидной части спектра, обусловленный внутренним полем, в полях выше 4 Тл становится меньше того, который наблюдается в поле меньше 4 Тл, и к тому же изменяется с полем?

2. Из текста не ясно, была ли форма спектров ЯМР скорректирована на частоту? Учитывая соотношение центральной частоты и ширины большинства спектров, такая коррекция может существенно повлиять на асимметрию формы и, соответственно, на параметр ангармонизма (см., например, рис. 3.4).

3. С чем связана несимметричность интенсивности пиков на рис. 3.8 относительно нуля сдвига поля, которая, помимо прочего, еще и меняется немонотонно для экспериментов в разных полях?

4. Величины халдейновских щелей, определенных в главе 4, составляют порядка 30 К. При этом эксперименты проводились в достаточно высоком поле 9 Тл. Насколько велико влияние поля на отличие реальной щели от полученной в эксперименте, по мнению автора, особенно с учетом предполагаемой конечности сегментов цепочек?

Сделанные замечания не затрагивают существа положений, вынесенных на защиту, а носят характер пожеланий или замечаний по стилю написания диссертации. Они не ставят под сомнение уровень диссертации и **достоверность полученных результатов**, обеспеченную комплексным характером выполненных экспериментальных исследований, хорошей воспроизводимостью полученных экспериментальных данных, применением широко апробированных экспериментальных методов, непротиворечивостью результатов, полученных различными методами. Все полученные результаты логически связаны между собой и соответствуют поставленным диссертантом задачам

В **автореферате** сформулированы актуальность и основная цель работы, описаны использованные экспериментальные методы, обоснована достоверность, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, приведены научные положения, выносимые на защиту, и информация об апробации работы, описаны структура и объем диссертации, краткое содержание работы по главам, результаты и

выводы диссертации. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

### **Общее заключение**

Диссертация С.В. Журенко «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. Ее автор, Журенко Сергей Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа была заслушана и обсуждена на открытом семинаре отдела перспективных материалов КФТИ КазНЦ РАН 11 марта 2025 г.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании Ученого Совета Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского – обособленного подразделения ФИЦ «КазНЦ РАН», протокол № 9 от 12 марта 2025 г.

Старший научный сотрудник отдела физики перспективных материалов Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского — обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, (Казань, Сибирский тракт 10/7, тел. +7 (843) 272 05 03, e.vavilova@knc.ru)

д.ф.-м.н. Евгения Леонидовна Вавилова \_\_\_\_\_

Руководитель Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского — обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, (Казань, Сибирский тракт 10/7, тел. +7 (843) 272 12 54, khantim@kfti.knc.ru)

к.ф.-м.н. Сергей Мансурович Хантимеров \_\_\_\_\_

«12» марта 2025 г.

Адрес: 420111, г. Казань, ул. Лобачевского, 2/31

Тел.: +7 (843) 231-90-00

E-mail: presidium@knc.ru

Список основных работ сотрудников ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по тематике диссертации С.В. Журенко "ЯМР спектроскопия геликоидальных и холдейновских магнетиков" в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. E. Vavilova: Ordered state of the intrinsic two- component magnetoelectric material  $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$  according to  $^7\text{Li}$  NMR data. // - Magn. Reson. Solids. -2023 - Vol. 25. -p . 23202.
2. Demishev S.V., Shestakov A., Yatsyk I.V., Semeno A.V., Grigoriev S.V., Erernina R.M.: Electron Paramagnetic Resonance probing of the spin fluctuation transition in the conical spiral phase of  $\text{MnSi}$  // Solid State Communications - 2024 - 385, p. 115501.
3. E. Vavilova, T. Vasilchikova, A. Vasiliev, D. Mikhailova, V. Nalbandyan, E. Zvereva, and S.V. Streltsov.: Magnetic phase diagram and possible kitaev-like behavior of the honeycomb-lattice antimonate  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ . // Physical Review B - 2023 - 107 - p. 054411.
4. Vasilchikova T., Vavilova E . et al., Static and Resonant Properties and Magnetic Phase Diagram of  $\text{LiMn}_2\text{TeO}_6$ . // Materials - 2022 - 15 - p. 8694.
5. Kurbakov A. I., Susloparova A. E., Pomjakushin V. Y., Skourski Y., Vavilova E. L. et al., Commensurate helicoidal order in the triangular layered magnet  $\text{Na}_2\text{MnTeO}_6$ . // Physical Review B - 2022 - 105 - p. 064416.
6. Vavilova E et al. Effects of Non-Stoichiometry on the Ground State of the Frustrated System  $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_2$ . // Materials. - 2021 - 14(22) - p. 6785.
- 7 Piyanzina I.I., Pavlov D.P., Jaglicic Z., Kabanov V.V., Mamin R.F. et al., Structural and magnetic properties of ferroelectric/dielectric  $\text{BaTiO}_3/\text{LaMnO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterostructures. // Ferroelectrics - 2021 - 575(1) - 144-150.
8. Kamashev A. A., Leontyev A. V., Mamin R.F., Garifullin I. A.: Features of the direction of the magnetization vector in a two-layer  $\text{Fe}/\text{LiNbO}_3$  system // Ferroelectrics. - 2023 - Vol. 605, Is. 01, p. 54
9. Zvereva E. A., Raganyan G. V., Vasilchikova T. M. , Nalbandyan V. B. , Gafurov D. A., Vavilova E. L. et al., Hidden magnetic order in the triangular-lattice magnet  $\text{Li}_2\text{MnTeO}_6$ . // Physical Review B - 2020 - 102, p .094433.
10. Нургазизов Н.И., Бизяев Д.А., Бухараев А.А. , Чукланов АЛ. , Шур В.Я., Ахматханов А.Р.: Влияние термоиндуцированного магнитоупругого эффекта на доменную структуру планарных  $\text{Ni}$  микрочастиц // ФТТ 64, вып. 9, с. 1316- 1323 (2022)