

## ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертационную работу Садыкова Алмаза Фаритовича «Магнитные структуры низкоразмерных соединений  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ », представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

В настоящее время исследование микроскопических причин возникновения спонтанной электрической поляризации в низкоразмерных магнетиках с несоизмеримой магнитной структурой является важнейшим направлением развития современных представлений о магнитоэлектрических взаимодействиях в твердых телах. В этой связи представленная диссертационная работа, посвященная определению методами ядерной спектроскопии магнитной структуры низкоразмерных купратов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  в зависимости от величины и направления внешнего магнитного поля – является, несомненно, важной и **актуальной**. Исследование природы низкоразмерного сегнетомагнетизма представляет интерес как с точки зрения решения фундаментальных вопросов физики конденсированного состояния, так и в связи с возможностями практического использования мультиферроиков в различных областях современной микроэлектроники и спинтроники.

Диссертация изложена на 137 страницах. Состоит из введения, главы-описания научной проблемы, методической главы, трех экспериментальных глав, заключения и списка литературы.

В первой главе диссертации приведен исчерпывающий обзор исследований особенностей кристаллической структуры, магнитных и электронных свойств  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ , а также представлены основные современные модели сегнетомагнетизма в спиральных магнитных системах. Особое внимание уделено критическому анализу данных нейтронографических и ЯМР

исследований отличительных черт магнитных структур  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ , опубликованных различными группами авторов.

Вторая глава посвящена краткому описанию методик ЯМР измерений, условий приготовления образцов, методов и результатов их аттестации.

В третьей главе показана схема расчетов частот и интенсивностей резонансных линий, а также возможности и интерфейс программы, используемой при моделировании ЯМР спектров. Этот раздел диссертации представит значительный интерес для специалистов в области ЯМР спектроскопии, сталкивающихся с необходимостью моделирования сложных ЯМР спектров. Последние две главы диссертации содержат результаты оригинальных исследований, анализ которых представлен ниже.

Четвертая глава посвящена исследованию особенностей электронной структуры  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  в парамагнитном состоянии. Автор подробно проанализировал температурные зависимости сдвигов частот ЯМР и магнитной восприимчивости, выделил различные вклады в эти сдвиги. Была выяснена природа сверхтонких полей на ядрах исследуемых материалов и сделана оценка их величин. Также получены и проанализированы температурные зависимости скорости ядерной спин-решеточной релаксации на различных ядрах при разных ориентациях монокристаллов относительно внешнего магнитного поля. **Новым и практически важным** результатом является определение компонент тензора ГЭП в месте расположения ядер  $^{63,65}\text{Cu}$ , спинового и орбитального вкладов в сдвиги линий ЯМР и магнитную восприимчивость, а также оценка вкладов от отдельных ближайших соседних ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в дипольные и наведенные сверхтонкие поля на ядрах ионов  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ . **К числу значимых**, на мой взгляд, результатов нужно отнести обнаруженное автором значительное подавление спиновых флуктуаций в направлении, перпендикулярном к плоскости, содержащей цепочки  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}$ .

**Особенно неожиданной и интересной** является полученная автором

немонотонная (с максимумом в области температур 150 K) температурная зависимость анизотропии спиновых флуктуаций в мультиферроике  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ .

Также **крайне важным результатом** является убедительная демонстрация отличной от нуля дырочной заселенности ( $\delta \approx 0.2$ ) 3d-орбитали ионов  $\text{Cu}^{+(1+\delta)}$  и, следовательно, наличия эффективных магнитных моментов у этих ионов. Ранее такая возможность обсуждалась в ряде теоретических работ, но до настоящей работы не было надежного подтверждения данного факта.

**Основным результатом** диссертационной работы является определение магнитных структур купратов  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ . Установлена пространственная ориентация магнитных моментов ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , их значения и направления закручивания в каждой из цепочек  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}$ . Причем сделано это для различных направлений сильного внешнего магнитного поля. **Несомненным достоинством** работы является использование в качестве ЯМР-зондов двух сортов ядер в каждом из исследованных материалов. Тем самым автору удалось максимально реализовать возможности метода ЯМР и устранить неопределенность в интерпретации данных, полученных при использовании только одного ЯМР-зонда. Определение пространственных ориентаций спиновых спиралей в исследованных системах следует рассматривать как **существенный вклад** в понимание природы сегнетомагнетизма в  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и причины отсутствия макроскопической электрической поляризации в  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ .

В целом работу отличает высокий уровень проведения ЯМР эксперимента, обработки и интерпретации полученных данных

**Достоверность** полученных результатов главным образом обеспечивается их воспроизводимостью, а также тем, что в работе применялись широко апробированные методы записи спектров ЯМР и измерения параметров магнитной релаксации, корректность применения которых гарантирована колоссальным опытом подобных исследований, накопленным в лаборатории кинетических явлений ИФМ УрО РАН. Стоит также отметить, что образцы

синтезированы в ведущих научных центрах и были надежно аттестованы.

Выводы об электронной и магнитной структуре магнетиков  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ , полученные в настоящей работе, **важны и в научном и практическом плане**. Они дополняют и развивают современные представления о природе сегнетомагнетизма в низкоразмерных фрустрированных магнетиках, а, следовательно, способствуют созданию новых сегнетомагнитных материалов, перспективных с точки зрения их **практического использования**. Внутреннее единство работы обеспечивается как выбором материалов для исследования, являющихся изоструктурными, но обладающими разными физическими свойствами, так и применением единой методики их исследования (преимущественно ЯМР).

Замечания и вопросы, возникшие при анализе диссертационной работы.

1. В диссертации решительно утверждается, что  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$  не является сегнетоэлектриком, тогда как в литературе нет сведений о всестороннем изучении этого вопроса. Как следует из раздела 1.3, имеются лишь данные о близкой к нулю компоненте электрической поляризации вдоль кристаллографической оси  $c$ .
2. Говоря об одном и том же типе магнитного упорядочения, автор иногда использует термин «геликоидальная магнитная структура», а иногда – «спиральная магнитная структура». Это создает некоторую путаницу. Что все-таки автор понимает под этими терминами? Есть ли между ними разница?
3. При ЯМР измерениях монокристаллов во внешнем магнитном поле очень важно точно знать ориентацию кристалла в этом поле. В данном исследовании поле направляли вдоль трех осей кристалла  $a$ ,  $b$  и  $c$ . В диссертации не сказано, с какой точностью выставляли ту или иную ориентацию и как ее определяли.

4. В выводах главы 4 сделано заключение о «ненулевой степени ковалентности между ионами» в исследованных купратах. Поскольку ковалентная связь всегда направленная, хотелось бы уточнить, о связях между какими конкретными ионами идет речь.
5. В главе 2 на стр. 38 описан прием защиты образца купрата натрия от нежелательного воздействия влаги воздуха – покрытие клеем БФ. В то же время для купрата лития такие сведения не приведены, хотя известно, что литий содержащие соединения весьма гигроскопичны, а поверхность их кристаллитов подвержена гидролизу.
6. Несколько замечаний по оформлению работы. В подписи к таблице 4.1 на стр. 83 указано “Спиновый и орбитальный вклады в сдвиги линии ЯМР и магнитную восприимчивость...”, при этом в самой таблице спиновые сдвиги не представлены. В разделе «объем и содержание диссертации» не указано о наличии списка используемых сокращений, а в списке литературы у ссылки под номером 60 не указан год. В диссертации имеется незначительное количество речевых и пунктуационных ошибок.

Перечисленные вопросы и замечания не снижают общей положительной оценки диссертации, выполненной на высоком научном уровне. Результаты работы соответствуют теме, заявленной специальности, а также цели и задачам, поставленным в диссертации. Работа написана хорошим языком и грамотно оформлена. Личный вклад автора в диссертационную работу у оппонента не вызывает сомнений. Автореферат соответствует содержанию и основным научным положениям работы. Представленный в работе материал достаточно полно отражен в публикациях автора и прошел апробацию на международных и российских конференциях.

Считаю, что рассматриваемая диссертационная работа «Магнитные

структуры низкоразмерных соединений  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{NaCu}_2\text{O}_2$ », несомненно, является оригинальным, законченным и практически значимым научным исследованием и полностью удовлетворяет всем требованиям п. 9 Положения «О присуждении ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Садыков Алмаз Фаритович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.11 - физика магнитных явлений.

Денисова Татьяна Александровна

ученый секретарь и главный научный сотрудник лаборатории  
квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института химии твердого тела Уральского отделения РАН,  
доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия

«15» января 2018 г.

Почтовый адрес: 620290, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, ИХТТ УрО РАН.

Телефон: (343)3744845, e-mail: [secretary@ihim.uran.ru](mailto:secretary@ihim.uran.ru)

Подпись Денисовой Т. А. заверяю:

ведущий специалист по кадрам

ИХТТ УрО РАН

Левина С.В.

Согласовано  
руководителем 16.01.2018  
/Садыков А.Ф./

## Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Денисова Татьяна Александровна

Ученая степень, звание: доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия, старший научный сотрудник

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Должность: ученый секретарь института, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского

Почтовый адрес: 620290, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, ИХТТ УрО РАН.

Телефон: (343)3744845

E-mail: [secretary@ihim.uran.ru](mailto:secretary@ihim.uran.ru)

## Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация

1. New solid electrolyte  $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$ : structure and  $\text{Na}^+$  ion conductivity / A.A. Savina, V.A. Morozov, A.L. Buzlukov, I.Yu. Arapova, S.Yu. Stefanovich, Y.V. Baklanova, T.A. Denisova *et al.* // *Chemistry of Materials* – 2017 – V. 29. P.8901-8913.
2. Coexistence of Two Types of Lithium Motion in Monoclinic  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$ :  $^{6,7}\text{Li}$  NMR and Ab Initio Calculation Results / A.L. Buzlukov, I.Yu. Arapova, Y.V. Baklanova, N.I. Medvedeva, T.A. Denisova, S.V. Verkhovskii // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120. – P. 23911–23921.
3. Электронная структура и квадрупольные взаимодействия в тройных молибдатах  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $M = \text{Cs}, \text{Rb}$  / В.А. Селезнев, Н.И. Медведева, Т.А. Денисова, Р.Д. Невмывако, А.Л. Бузлуков, Ю.М. Кадырова, С.Ф. Солодовников // *Журнал структурной химии*. – 2016. – Т. 57. – С. 292–297.

4. The transport properties of the composition glassy  $\text{LiPO}_3$ /crystalline  $\text{SiO}_2$  system / A.A. Raskovalov, S.V. Pershina, O. G. Reznitskikh, T.A. Denisova, R.D. Nevmyvako // *Ionics* – 2015. – V.31. – I. 3. – P.695-704.
5. Synthesis and characterisation of new  $\text{MO}(\text{OH})_2$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) oxyhydroxides and related  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  salts / Ya.V. Baklanova, T.A. Denisova, L.G. Maksimova, *et al.* // *Dalton Transactions*. –2014 – V.43. – P. 2755-2763.
6. The influence of fluorine doping on short-range structure in brownmillerite  $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$  / N. Tarasova, I. Animitsa, T. Denisova, R. Nevmyvako. // *Solid State Ionic*. – 2015. – V. 275. – P. 47-52.
7. Localization of vacancies and mobility of lithium ions in  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  as obtained by  $^{6,7}\text{Li}$  NMR / Ya.V. Baklanova, I.Yu. Arapova, A.L. Buzlukov, A.P. Gerashenko, S.V. Verkhovskii, K.N. Mikhalev, T.A. Denisova *et al.* // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – V. 208. – P. 43-49.
8. Зарядовое распределение и подвижность ионов лития в  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  по данным ЯМР  $^{6,7}\text{Li}$  / Я.В. Бакланова, И.Ю. Арапова, И.Р. Шеин, Л.Г. Максимова, К.Н. Михалев, Т.А. Денисова // *Журнал структурной химии* – 2013. – Т. 54. – С. 113-120.
9. “Anticomposite effect” in the system glassy  $\text{LiPO}_3$ /crystalline  $\text{MgO}$  / O.L. Andreev, A.A. Raskovalov, B.D. Antonov, N.A. Zhuravlev, T.A. Denisova. // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 220. – P. 12-17.

Заместитель директора

по научным вопросам ИХТТ УрО РАН

Е.В. Поляков