

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального

государственного бюджетного учреждения науки

«Федеральный исследовательский центр

«Казанский научный центр

Российской академии наук»

420111, Российская Федерация, Татарстан,

Казань, ул. Лобачевского, 2/31.

Чл.-корр. РАН, д.ф.м.н.



 Калачев А.А.

«08» февраля 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Глазкова Василия Николаевича

«Электронный спиновый резонанс в низкотемпературных парамагнетиках»,

представленную на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук по специальности

1.3.10 – Физика низких температур.

Актуальность темы

Диссертационная работа В.Н. Глазкова посвящена исследованию коллективных возбуждений в спин-щелевых парамагнетиках при низких температурах. В последние годы возрос интерес научного сообщества к низкоразмерным магнетикам на основе переходных металлов, в которых реализуются самые разнообразные квантовые основные состояния в виде спиновой жидкости или стекла, спин-пайерлсовского состояния, скирмионной решетки и т.д. Формирование спин-щелевого состояния в низкотемпературных магнетиках зависит от природы магнетизма и особенностей кристаллической структуры и требует тщательного изучения. Данная проблема

представляется важной не только как фундаментальная задача физики низкоразмерных магнетиков, но и как проблема, решение которой открывает широкие перспективы применения материалов в устройствах нового поколения.

В связи с этим, проведенные В.Н. Глазковым исследования магнитных характеристик двумерных и трехмерных систем связанных димеров, спиновых лестниц, халдейновских магнетиков, двумерных систем с немагнитным легированием являются значительными как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти частей, разделенных на 13 глав, заключения и списка литературы, изложена на 302 страницах машинописного текста, включает в себя 156 рисунков, списка литературы из 325 наименований.

Во введении обсуждается актуальность выбранной тематики, научная значимость и практическая ценность проведенных исследований.

В первой главе рассмотрены особенности спин-щелевых систем, а именно: наличие минимума в спектре возбуждений на некотором волновом векторе, необычный процесс намагничивания, характеризующийся двумя критическими полями, величина которых определяется интегралами обменного взаимодействия в данной спиновой системе. Перечислены и рассмотрены особенности соединений, в которых наблюдается димеризация. Коротко представлено описание спиновых лестниц и рассмотрены халдейновские цепочки. Приведена фазовая диаграмма для цепочек спинов с $S=1$ в зависимости от параметров междолинного обменного взаимодействия и от константы одноионной анизотропии. **Подробно**—Рассмотрена модель бозе-эйнштейновской конденсации в применимости к спин-щелевому парамагнетику, указано на изменение магнитных характеристик при наличии дефектов в системе.

Во второй главе обсуждается применяемая методика магнитно-резонансной спектроскопии.

В третьем главе рассмотрены особенности ЭПР спектров спин-щелевых парамагнетиков. Указано на наблюдение особенной низкочастотной моды антиферромагнитного резонанса, возникающей при наложении внешнего магнитного поля. Представлены процессы спиновой динамики в зависимости от температуры по сравнению с шириной щели и температуры Кюри-Вейсса. Показаны возможные сценарии зависимости ширины линии температуры в зависимости от типа анизотропных обменных взаимодействий.

В четвертой главе рассмотрены особенности спектрометров ЭПР, использованных В.Н. Глазковым для проведения измерений спектров в изучаемых соединениях.

Оригинальные результаты изложены в пятой и последующих главах диссертации.

В пятой главе приведены результаты изучения монокристалла TlCuCl_3 методом магнитного резонанса. *Впервые* были проведены измерения зависимости частот резонанса от приложенного магнитного поля для компонент триплетных переходов, анализ которых позволил определить значения констант анизотропии для триплетных возбуждений. Экспериментально доказана инверсия осей анизотропии, легкая ось анизотропии направлена вдоль оси Y в парамагнитной фазе, и вдоль оси X в антиферромагнитной упорядоченной фазе. Температурные зависимости ширины и положения линий описаны в теории обменного сужения линии. *Впервые* предложена эмпирическая формула описания зависимости резонансной частоты от магнитного поля для антиферромагнитного резонанса, индуцированного внешним магнитным полем.

Из описания частотных зависимостей спектра гидродинамической моделью получены параметры, применение которых позволяет описать положения линий в спектре для всего диапазона магнитных полей.

В главе шесть рассмотрены особенности основного состояния $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$, которое коротко называют РНСС, кристалл является триклинным, что учитывалось при креплении образца. Экспериментально установлены частотно-полевые зависимости магнитного резонанса в РНСС при температуре 3К. *Впервые* использована формула для описания температурной зависимости ширины линии ЭПР (стр.131) в которых присутствует знакопеременные анизотропные взаимодействия. *Впервые* установлена природа ширины линии ЭПР в этом соединении и оценены величины параметров симметричного обменного взаимодействия. Частотно-полевые зависимости для наблюдаемых линий антиферромагнитного резонанса описаны в рамках гидродинамической модели.

Глава семь посвящена изучению магнитных свойств $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{CuBr}_4$, сокращенно DIMPY, изучены режимы релаксации, наблюдалась зависимость параметров тонкой структуры от магнитного поля.

В восьмой главе рассмотрены особенности магнитной структуры $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$ (коротко $\text{sul-Cu}_2\text{Cl}_4$, соединение типа «спиновая трубка»). Получена эволюция спектров магнитного резонанса в температурном диапазоне от 0.44К до 2.71К, из описания частотно-ролевых зависимостей линий резонанса получены компоненты g -тензора, оценена величина щели в спектре возбуждений. Наблюдались и описаны моды геликоидального антиферромагнитного резонанса.

В **девятой** главе излагаются результаты анализа экспериментов по изучению магнитных свойств $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, где реализуется халдейновская цепочка спинов с $S=1$. Полученные спектры магнитного резонанса удовлетворительно описывались в рамках модели эффективной одноосной анизотропии и гидродинамической модели, однако для этого соединения гидродинамическая модель демонстрирует явное преимущество в описании анизотропии критического поля. Проведены вычисления законов дисперсии спиновых возбуждений, и расчет спектра ЭПР, учитывающий усреднение по заселенным состояниям для идеальной одномерной модели и для реалистичной модели, учитывающей дисперсию возбуждений в поперечном к спиновым цепочкам направлении. Проведено моделирование температурных зависимостей линий в спектре ЭПР с учетом заполнения уровней при разных температурах.

Десятая глава посвящена экспериментальному изучению магнитных свойств методом ЭПР $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_4)\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$, короткое название соединения NTENP. Аппроксимация частотно- полевых зависимостей магнитного резонанса позволила определить параметры тонкой структуры и компоненты g-тензора. Изучена природа релаксации спиновой прецессии. Предложена эмпирическая модель описания ширины линии магнитного резонанса в зависимости от интенсивности сигнала. Доказано, что гидродинамическая модель не описывает частотную зависимость спектра в этом соединении.

В **одиннадцатой** главе рассмотрены особенности спектра магнитного резонанса соединения $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ с сильной одноионной анизотропией ионов никеля, у которых основное состояние сиглет. Глазковым были изучены неголдстоуновские моды магнитного резонанса. Впервые использована модель сильной связи в комбинации с теорией молекулярного поля для описания спектров антиферромагнитного резонанса. Глазковым проведены расчеты резонансных частот в индуцированной полем упорядоченной фазе в модели эффективного спина $1/2$.

В **двенадцатой** главе изложены материалы изучения парамагнетика $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Br}_y\text{Cl}_{6(1-y)}$ изоструктурного аналога РНСС. Впервые установлено, что замещение немагнитного иона лиганда хлора на бром приводит к образованию парамагнитных центров со спином $S=1$. Показано, что два типа сигналов магнитного резонанса от триплетов и центров с $S=1$ демонстрируют противоположное поведение интенсивности компонент тонкой структуры, показано, что ширина линии зависит линейно от концентрации ионов брома. *Впервые* предложена модель формирования парамагнитного центра с $S=1$.

Тринадцатая глава посвящена изучению «спиновой лестницы» $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Br}_4$ с замещением магнитных ионов меди на немагнитные ионы цинка. Проведены измерения и

интерпретация спектров магнитного резонанса в температурной диапозоне от 0.45К до 20К. *Впервые* изучены особенности спиновой релаксации, указано на формирование спиновых кластеров при температурах ниже 5 К. Проведено описание интегральной интенсивности линии магнитного резонанса, что позволило провести оценку эффективного числа парамагнитных центров.

Сформулированные в диссертации шесть научных положений выносятся на защиту. Все выводы хорошо обоснованы и не вызывают возражений.

Научная новизна и достоверность защищаемых положений

Новизна защищаемых положений подтверждается тем, что лежащие в их основе экспериментальные наблюдения выполнены автором впервые, а также сочетанием анализа впервые полученных результатов с результатами, полученными другими методами, и различными теоретическими подходами.

В числе новых результатов можно отметить:

- Впервые исследован магнитный резонанс в упорядоченном состоянии соединения $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, в котором одноионная анизотропия превышает по величине изотропное обменное взаимодействие, когда основным состоянием является синглет, а возбужденным состоянием - дублет, впервые получено теоретическое описание магнитного резонанса в этом состоянии;
- Впервые установлены особенности проявления межцепочечных взаимодействий в спектрах магнитного резонанса для спин-щелевых соединений на примере $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_4)\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$;
- Впервые экспериментально доказано, что наложение внешнего магнитного поля инициирует формирование антиферромагнитного порядка в спин-щелевых парамагнетиках, частотно-полевые зависимости которого описываются в рамках гидродинамической модели в TiCuCl_3 , PHCC , $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, NTENP ;
- Впервые установлено, что замена лигандов хрома на бром в $\text{PHCC}:\text{Br}$ приводит к формированию новых парамагнитных центров со спином $S=1$;

Достоверность полученных данных подтверждается использованием современного оборудования, согласием с экспериментальными результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям.

Научная и практическая значимость работы.

Полученные в диссертации научные результаты являются качественно новыми и вносят существенный вклад в понимание физических свойств низкоразмерных магнетиков со

спин-щелевой природой. Полученные новые результаты в низкотемпературных экспериментах ставят задачи к развитию теорий и приближений для описания, например, зависимости параметров тонкой структуры от магнитного поля в DIMPY, и также развитие гидродинамической модели для случая геликоидального индуцированного упорядочения. Наиболее существенным результатом с нашей точки зрения является развитая в диссертации Глазкова В.Н. теория, связанная с взаимодействиями между кластерами и эффектом обменного сужения. Это позволило описать концентрационные и температурные зависимости ширины линии ЭПР. С практической точки зрения данные результаты работы могут найти применение в элементной базе спинтроники, работающей на квантовых принципах.

К важнейшим результатам диссертационной работы Глазкова Василия Николаевича можно отнести:

- Получение спектров магнитного резонанса в спин-щелевых парамагнетиках TCuCl_3 , $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$, $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_4)\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$ и т.д. в широком частотном диапазоне, при температурах до 0.4К, что является нетривиальной экспериментальной задачей (можно отметить, что в некоторых местах работы автор температуры 2К называет высокими);
- Описание частотно-полевых зависимостей магнитного резонанса в спин-щелевых парамагнетиках в рамках гидродинамической модели как в низкополевой парамагнитной фазе, так и в индуцированной полем упорядоченной фазе;
- Теоретическая интерпретация экспериментально полученной релаксации спиновой прецессии в низкотемпературном и высокотемпературном режимах в спин-щелевых парамагнетиках;
- Теоретическое описание антиферромагнитного резонанса в системе связанных цепочек спинов $S=1$ с доминирующей легкоплоскостной анизотропией получено впервые.

Каждый из этих результатов обладает несомненной научной новизной и является практически значимым. Результаты работы достаточно полно изложены в 15 статьях, опубликованных в высокорейтинговых, рецензируемых научных журналах, таких как Phys.Rev.B, JMMM, ЖЭТФ и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также неоднократно докладывались на международных и всероссийских конференциях. Автореферат диссертации отражает ее содержание.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты и выводы диссертационной работы Глазкова В.Н. могут быть **рекомендованы к использованию** многими научными и образовательными организациями Российской Федерации: ИОФ РАН, ФИ РАН, КФТИ РАН, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Институт физики микроструктур РАН, ведущими университетами, такими как МГУ, Санкт-Петербургский университет, МИЭТ, МИРЭА, Уральский федеральный университет и др.

Вопросы и замечания

1. В соединениях TCuCl_3 и $\text{sul-Cu}_2\text{Cl}_4$ автором отмечено, что с ростом температуры положение синглет-триплетного перехода начинает описываться "эффективным" g -фактором $g < 2$, что очень не типично для ионов меди. Существует ли количественная физическая модель, описывающая этот эффект?
2. Автор показал, что при низких температурах возникает степенная зависимость между шириной линии магнитного резонанса и интенсивностью сигнала магнитного резонанса. Однако степень в этой зависимости различается для разных исследованных соединений. Чем определяется конкретная степень в этой зависимости?
3. В диссертации показано, что изменение расщепления между компонентами линий тонкой структуры "В" и "С" при понижении температуры в $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ обусловлено увеличением константы эффективной анизотропии, природа изменения эффективной анизотропии не рассматривается. Проведен сравнительный расчет полевых зависимостей линий магнитного резонанса в рамках модели эффективной анизотропии и гидродинамической модели для $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$, при этом экспериментальные значения на теоретический график не нанесены, что затрудняет оценку эффективности той или иной модели.
4. На рисунке 10.16 приведены расчетные кривые зависимости частоты резонанса от приложенного магнитного поля в соединении NTENP , для различных направлений относительно кристаллографических осей. Экспериментальные значения не показаны в магнитных полях до 40кЭ , проведены ли измерения для данных магнитных полей в NTENP ?
5. С чем связана сильная одноионная анизотропия в DTN для спина Ni^{2+} , и слабая анизотропия также для Ni^{2+} в NTENP ?
6. Части диссертации, в автореферате названы главами.

Сделанные замечания не снижают качества диссертации. Диссертационная работа В.Н. Глазкова представляет собой экспериментальное исследование, проведенной на высоком научном уровне, которое вносит существенный вклад в понимание физических процессов в низкоразмерных магнетиках и спиновых системах с щелевым спектром возбуждений. Работа обладает значительной научной и практической значимостью.

Диссертация В.Н. Глазкова «**Электронный спиновый резонанс в низкотемпературных парамагнетиках**» отвечает всем требованиям ВАК п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к докторским диссертациям физико-математического профиля, соответствует специальности 1.3.10. Физика низких температур, а сам диссертант – Глазков Василий Николаевич – заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук.

Диссертационная работа была доложена и обсуждена на расширенном научном семинаре Ученого совета Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского – обособленного структурного подразделения Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук», протокол № 34 от 23 ноября 2022 г, отзыв одобрен на заседании Ученого Совета КФТИ-ОСП ФИЦ КазНЦ РАН протокол № 4 от 01 февраля 2023 г

Ведущий научный сотрудник
Лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков,
КФТИ – обособленного структурного
подразделения ФИЦ КазНЦ РАН
телефон: 89600460812
E-mail: REremina@yandex.ru
д. ф.-м. н., доцент

Еремина Рушана Михайловна

Главный научный сотрудник
Лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков,
КФТИ – обособленного структурного
подразделения ФИЦ КазНЦ РАН
телефон: 89033427877
E-mail: tarasovaleri@yandex.ru
д. ф.-м. н.

Тарасов Валерий Федорович

Подписи д.ф.-м.н. Р.М.Ереминой и д.ф.-м.н. В.Ф.Тарасова заверяю.
Главный ученый секретарь ФИЦ КазНЦ РАН
к.х.н.

Зиганшина С.А.

