

## ОТЗЫВ

официального оппонента 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.

Диссертационная работа состоит из шести частей: Введения, тринадцати глав и Заключения. Список используемой литературы содержит 325 наименований. Диссертация содержит 302 страницы, 155 рисунков и 18 таблиц.

**Первая часть** содержит Введение и первую главу. Во Введении обосновывается актуальность работы, научная новизна, выписаны положения, выносимые на защиту, и приводится список публикаций и докладов на конференциях, отражающих содержание диссертационной работы. В первой главе дано описание общих свойств низкотемпературных парамагнетиков с щелевым спектром возбуждений, обсуждаются модельные примеры таких систем и приводятся теоретические подходы, которые применяются для анализа таких систем.

**Вторая часть** состоит из трёх глав (главы 2-4) и посвящена описанию экспериментальной методики, используемой в диссертационной работе. Во второй главе дано краткое описание основ магнитно-резонансной спектроскопии. В третьей главе описаны особенности применения магнитно-резонансной спектроскопии к спин-щелевым парамагнетикам. В четвёртой главе содержится краткое описание используемой экспериментальной установки.

**Третья часть** состоит из четырёх глав (главы 5-8) и посвящена исследованиям низкотемпературных парамагнетиков на основе ионов со спином  $S = 1/2$ . В пятой главе описываются результаты экспериментального исследования трёхмерной системы связанных димеров, реализующейся в соединении  $\text{TlCuCl}_3$ . Показано, что частотно-полевые зависимости магнитного резонанса как при  $H < H_{c1}$ , так и при  $H > H_{c1}$  хорошо описываются в рамках гидродинамической модели. В шестой главе описываются результаты экспериментального исследования спинового резонанса в квазидвумерной системе связанных димеров, реализующейся в метало-органическом соединении  $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)\text{Cu}_2\text{Cl}_6$  (PHCC). Исследованы анизотропии различных спектроскопических параметров и проведён анализ ширины линий магнитного резонанса. Продемонстрирована эффективность гидродинамической модели для определения собственных частот магнитного резонанса. В седьмой главе описываются результаты экспериментального исследования спиновой системы  $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)_2\text{CuBr}_4$  (DIMPY) типа «спиновая лестница» с доминирующим обменным взаимодействием вдоль направляющих лестничной структур. Показана определяющая роль взаимодействия Дзялошинского-Мории в расщеплении триплетных уровней. Обнаружены несколько режимов спиновой релаксации в зависимости от температуры объекта. В восьмой главе описываются результаты экспериментального исследования спинового резонанса в структуре  $\text{Cu}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_8\text{C}_4\text{SO}_2$  ( $\text{sul-Cu}_2\text{Cl}_4$ ), являющейся примером квазиодномерного спин-щелевого парамагнетика с необычной структурой обменных связей типа «спиновая трубка».

**Четвёртая часть** состоит из трёх глав (главы 9-11) и посвящена исследованиям низкотемпературных парамагнетиков на основе цепочек ионов со спином  $S = 1$ . В девятой главе обсуждается применение различных моделей для описания спектров ЭПР и анизотропии критического поля в квазиодномерной халдейновской спиновой системе



$\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ . Показано, что гидродинамическая модель адекватно описывает наблюдаемую анизотропию критического поля закрытия спиновой щели в этом соединении. В десятой главе обсуждаются результаты экспериментального исследования димеризованных цепочек спинов  $S = 1$  в соединении  $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_4)\text{NO}_2(\text{ClO}_4)$  (NTENP). Обнаружен необычный низкотемпературный механизм спиновой релаксации, не зависящий от концентрации триплетных возбуждений. Показано, что для данного соединения гидродинамическая модель не даёт корректного описания спиновой динамики. Получена оценка величины межцепочечного обменного взаимодействия и установлен ферромагнитный характер этого взаимодействия. В одиннадцатой главе обсуждаются результаты измерения спектров антиферромагнитного резонанса в системе спиновых цепочек с сильной одноионной анизотропией в соединениях  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  (DTN) и предлагается теоретическая модель для описания этих спектров. Обнаружено существование двух мод магнитного резонанса: высокочастотной, выше 78 ГГц и низкочастотной, ниже 30 ГГц. Предложена простая модель описания частот антиферромагнитного резонанса в индуцированной полем упорядоченной фазе системы спинов  $S = 1$  с доминирующей одноионной анизотропией.

**Пятая часть** состоит из двух глав (главы 12-13) и посвящена исследованиям низкотемпературных парамагнетиков с дефектами, возникающими в следствие разбавления основной структуры немагнитными ионами. В двенадцатой главе обсуждаются эффекты, наблюдаемые при немагнитном разбавлении двумерной системы связанных димеров РНСС. Такое разбавление приводит к возникновению случайно распределённых обменных связей, что, в свою очередь, формирует новые парамагнитные центры со спином  $S = 1$ . В тринадцатой главе анализируются эффекты, возникающие при диамагнитном разбавлении спиновой системы DMPY. Здесь автор также регистрирует возникновение парамагнитных дефектов, которые интерпретируются им как спиновые кластеры, размеры которых определяются корреляционной длиной. При этом предлагается наглядная феноменологическая модель, описывающая наблюдаемые спектры как при высоких температурах, так и в низкотемпературном пределе.

**Шестая часть** содержит краткое обоснование фундаментальной важности проведённых исследований и подводит итоги всей диссертационной работы.

### **Актуальность темы выполненной работы**

Актуальность темы диссертации В. Н. Глазкова обусловлена фундаментальностью проблем в определённых квантовых системах. Диссертанту удалось проиллюстрировать и дать физическое описание поведения таких систем с помощью электронного спинового резонанса в специально отобранных веществах. Квантовая природа электронного спинового резонанса обеспечивает исследователю адекватные методики моделирования квантовых систем. В качестве удобного представителя исследуемых веществ был выбран один из типов низкотемпературных парамагнетиков: спин-щелевые парамагнетики. К спин-щелевым парамагнетикам относятся магнитные диэлектрики с антиферромагнитным взаимодействием спинов, не демонстрирующие возникновение традиционного магнитного порядка, и в спектре коллективных возбуждений которых присутствует энергетическая щель обменной природы либо, в некоторых случаях, энергетическая щель, связанная с доминирующим анизотропным взаимодействием. Широкий набор таких веществ с различными размерностями и конфигурациями позволил проводить исследования элементарных возбуждений и фазовых переходов в разнообразных квантовых состояниях. При этом у экспериментатора есть возможность воздействовать на все эти эффекты с помощью внешнего магнитного поля и температуры. Кроме того, диссертант использовал контролируемое разбавление исследуемых структур немагнитными ионами, что позволило добавить ещё один канал управления квантовой системой. И наконец, помимо собственно результатов, полученных в ходе выполнения



представленной работы, её выводы позволяют целенаправленно искать среди них реализации различных теоретических моделей в физике квантовых явлений.

### **Основные результаты диссертационной работы и их достоверность.**

Основные результаты, в интерпретации автора, с которым я полностью согласен, выглядят следующим образом.

- Экспериментально обнаружены сигналы антиферромагнитного резонанса в индуцированной магнитным полем упорядоченной фазе различных низкотемпературных парамагнетиков (для трёхмерной системы связанных димеров  $\text{TiCuCl}_3$ , двумерной системы связанных димеров  $\text{PHCC}$ , одномерной спиновой системы типа спиновая трубка  $\text{sul-Cu}_2\text{Cl}_4$ , для димеризованной цепочки спинов  $S = 1$   $\text{NTENP}$  и одномерной системы спинов  $S = 1$  с сильной анизотропией  $\text{DTN}$ ).
- Экспериментально обнаружены тонкие структуры триплетных возбуждений спин-щелевых парамагнетиков, что является прямым экспериментальным доказательством триплетной природы коллективных возбуждений. Определены параметры взаимодействия триплетных возбуждений с эффективным кристаллическим полем для изученного ряда низкотемпературных парамагнетиков ( $\text{TiCuCl}_3$ ,  $\text{PHCC}$ , система типа спиновая лестница  $\text{DIMPY}$ ,  $\text{sul-Cu}_2\text{Cl}_4$ , система с халдейновскими цепочками спинов  $S = 1$   $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NTENP}$ ).
- Экспериментально обнаружены различные режимы спиновой релаксации в спин-щелевых парамагнетиках в широком диапазоне температур (структуры  $\text{TiCuCl}_3$ ,  $\text{PHCC}$ ,  $\text{DIMPY}$ ,  $\text{NTENP}$ ). Изучены влияния различных видов немагнитного разбавления на релаксацию спиновой прецессии (для  $\text{PHCC:Br}$  и  $\text{DIMPY:Zn}$ ).
- Экспериментально обнаружено возникновение магнитных центров со спином  $S = 1$  при немагнитном разбавлении двумерной димерной спиновой системы  $\text{PHCC}$ .
- Получено теоретическое описание мод магнитного резонанса в индуцированной полем упорядоченной фазе системы цепочек спинов  $S = 1$  с сильной одноионной анизотропией  $\text{DTN}$  в рамках комбинации модели сильной связи и теории молекулярного поля.
- С помощью общей гидродинамической теории Фарутина и Марченко получено описание спектров резонансного поглощения в низкотемпературных парамагнетиках как в низкополевой парамагнитной фазе, так и в фазе с индуцированным полем антиферромагнитным упорядочением (на примере  $\text{TiCuCl}_3$ ,  $\text{PHCC}$ ,  $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NTENP}$ ).

Достоверность полученных результатов подтверждается многочисленными публикациями автора в ведущих российских и иностранных реферируемых физических журналах.

### **Оценка научной новизны исследования и практическая значимость полученных результатов**

Все полученные результаты являются абсолютно новыми, по крайней мере, на момент представления диссертации. Эта новизна была обеспечена применением чувствительной методики многочастотной низкотемпературной спектроскопии магнитного резонанса, использованием образцов высокого качества, проведением экспериментов на различных образцах и в различных условиях (при разных ориентациях приложенного магнитного поля, разных температурах и т.д.). Что касается интерпретации экспериментальных результатов, то автору удалось применить единый гидродинамический подход к описанию спин-щелевых парамагнетиков разного типа. Кроме того, в процессе анализа своих результатов автор разработал новые теоретические модели.



Полученные результаты являются значимыми для понимания фундаментальных свойств низкотемпературных парамагнетиков, в том числе для прояснения влияния анизотропных спин-спиновых взаимодействий на их спектр элементарных возбуждений, на структуру различных фаз и на переходы между различными фазами таких систем. Обнаруженные уникальные особенности некоторых из исследованных систем могут представлять интерес для проверки точности различных моделей или численных методов, используемых для описания низкотемпературных парамагнетиков.

#### Замечания.

1. В процессе анализа экспериментальных спектров спинового резонанса диссертант часть низкотемпературных линий приписывает к паразитным парамагнитным центрам, которые имеются в грязи, образовавшейся на поверхности образцов. В то же время, воздействия, испытываемые поверхностными атомами самого образца, отличаются от воздействий, которыми подвергнуты атомы внутри объёма образца. Можно ожидать, что на поверхности образца будут образовываться парамагнитные центры, наподобие тех, которые возникают в процессе диамагнитного разбавления исследуемых структур. В этом случае нет смысла привлекать поверхностную грязь. Мне кажется, что следовало бы рассмотреть такую альтернативу.
2. Во всех случаях, когда исследовались различные зависимости ширины линии магнитного резонанса, молча подразумевалось, что ширина полностью определяется спин-спиновыми взаимодействиями. Но, несмотря на то, что в экспериментах использовались монокристаллические образцы, нельзя исключить наличие неоднородного уширения. Подобные уширения не раз наблюдались в монокристаллических структурах, рентгеновский анализ которых не выявлял неоднородностей. Я считаю, что диссертанту следовало бы привести какие-то обоснования в пользу исключения дополнительных источников уширения линий магнитного резонанса.
3. Наконец, к сожалению, нельзя не отметить, что на протяжении всего текста диссертации имеются технические погрешности. Встречаются на рисунках экспериментальные данные, описания которых не дано ни в подписях к рисунку, ни в тексте. И конечно, размеры некоторых рисунков настолько малы, что их содержание с трудом удаётся рассмотреть с помощью лупы.

Все эти замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы в целом. Диссертация В. Н. Глазкова является самостоятельным законченным исследованием, выполненным на исключительно современном уровне и имеющем реальное научное значение.

Оформление диссертации соответствует предъявляемым требованиям. Автореферат и публикации по теме диссертации с достаточной полнотой отражают её содержание. Тексты диссертации и автореферата демонстрируют хороший грамматический уровень В. Н. Глазкова. Основные результаты проведенных исследований опубликованы в 18 печатных работах в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ и индексируемых в WOS и Scopus, и в докладах на 16 российских и международных конференциях.

Диссертационная работа В. Н. Глазкова удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК Российской Федерации к докторским диссертациям, предусмотренным пп.9 и 10 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор, Василий Николаевич Глазков, безусловно, заслуживает присуждения ему учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.10 Физика низких температур.

Официальный оппонент

Демидов Виктор Владимирович

доктор физико-математических наук, (01.04.11 – “Физика магнитных явлений”), доцент,  
ведущий научный сотрудник лаборатории исследования свойств магнитных и оптических  
микро- и наночастиц №191

ФГБУН Институт радиотехники и электроники

им. В.А. Котельникова Российской академии наук

125009 Москва, ул. Моховая, 11, корп.7

(Демидов В. В.)

Тел. +7 (903) 120 23 74

e-mail: [demidov@cplire.ru](mailto:demidov@cplire.ru)

03.02.2023

Подпись Демидова В. В. удостоверяю

Ученый секретарь ИРЭ им.В.А. Котельникова РАН

кандидат физ.-мат. наук



(И. И. Чузов)