

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки  
«Федеральный исследовательский центр  
«Казанский научный центр  
Российской академии наук»

420111, Российская Федерация, Татарстан,  
г. Казань, ул. Лобачевского, 2/31.

Академик РАН, д.х.н.  Синяшин О.Г.

« 12 » января 2021 г.



## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Красниковой Юлии Владимировны

**«Экспериментальное исследование спиновой динамики магнетиков типа “спиновая лестница»**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности  
01.04.09 – Физика низких температур.

### Актуальность темы

Диссертационная работа Ю.В. Красниковой посвящена экспериментальному изучению спектра возбуждений и спиновой релаксации в магнетиках типа спиновая лестница с различным соотношением параметров обменного взаимодействия. В последние годы возрос интерес научного сообщества к кристаллическим квантовым магнетикам, которые демонстрируют неожиданные с классической точки зрения фазы и элементарные возбуждения. Это разнообразие различных основных состояний является результатом комбинации сильных квантовых флуктуаций, низкой размерности, магнитных

фрустраций, и в некоторых случаях эффекта беспорядка. В результате, по сравнению с классическими трехмерными магнетиками, где основное состояние стабильно, в низкоразмерных магнетиках слабые внешние воздействия, например: давление, магнитное поле, незначительное допирование и высокая чувствительность к этим факторам, приводят к богатым фазовым диаграммам, зависящим от этих параметров. Поэтому поиск новых квантовых магнетиков, изучение их физических свойств является актуальной задачей с научной точки зрения, а практическое использование возможно для создания элементной базы спинтроники.

В связи с этим, проведенные Ю.В. Красниковой исследования новых синтезированных металлоорганических соединений с лестничной геометрией обменных связей:  $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$  (сокращенно DIMPY) и  $(C_5H_{12}N)_2CuBr_4$  (сокращенно ВРСВ),  $(C_7H_{10}N)_2Cu_{(1-x)}Zn_xBr_4$  с немагнитными примесями цинка являются значительными как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах.

## Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, четырех приложений, выводов и списка литературы, изложена на 115 страницах машинописного текста и включает в себя 62 рисунка, пять таблиц, список литературы из 105 наименований.

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

**В первой** главе рассмотрены особенности гейзенберговской антиферромагнитной цепочки и магнетики, в которых реализуются модели типа «спиновые лестницы». Рассмотрены особенности одномерных магнитных систем, в которых наблюдается состояние спиновой жидкости Томонаги-Латтинжера. Показано, что один из способов экспериментально проверить описывается ли система в рамках модели латтинжеровской жидкости – измерить зависимость теплоемкости от температуры, так как при низких температурах она линейна. Показано, что если симметричное анизотропное обменное взаимодействие присутствует на перекладинах спиновой лестницы, оно может дать сравнимый с взаимодействием Дзялошинского-Мории вклад в расщепление спиновых подуровней. Отмечается, что внесение примесей в спин-щелевой магнетик может привести к формированию новых объектов в виде кластеров.

**Во второй** главе обсуждаются особенности регистрации спектров ЭПР в диапазоне температур от очень низких ( $T < 0.4$  К) до комнатной температуры и в достаточно сильных магнитных полях (вплоть до 12 Тл). Рассмотрены теоретические основы магнитного резонанса и методика эксперимента, даны описания экспериментальных установок.

Оригинальные результаты изложены в 3-5 главах диссертации.

В **третьей** главе приведены результаты изучения методом магнитного резонанса магнетика  $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$  (DIMPY) с уникальной реализацией спиновой лестницы с доминирующим обменным взаимодействием вдоль цепочек и слабыми анизотропными взаимодействиями. В данной главе приведены данные по измерению температурной и полевой зависимостям намагниченности, ядерного магнитного резонанса, опубликованные в научной литературе. Юлия Владимировна провела измерения спектров ЭПР в DIMPY при температурах от 300 К до 450 мК на частотах от 9 до 100 ГГц. Главным достоинством этой главы является экспериментальное обнаружение тонкой структуры спектров ЭПР триплетных возбуждений, определение вида и величины анизотропных спин-спиновых взаимодействий, влияющих на релаксацию в DIMPY. Удачный выбор ориентации образцов DIMPY относительно магнитного поля под углом  $45^\circ$  к оси  $a$  в плоскости  $(ab)$ , позволил максимально разрешить сигналы ЭПР-поглощения от двух типов спиновых лестниц.

В **четвертой** главе излагаются результаты экспериментов по магнитному резонансу при немагнитном замещении в спиновой лестнице DIMPY. Проведено сравнение спектров ЭПР-поглощения для образцов чистого и диамагнитно-разбавленного (содержащего от 2 до 6 % ионов цинка вместо ионов меди) DIMPY. Установлено, что для образца с примесями сигнал ЭПР не вымерзает при температурах вплоть до 0.45 К, в то время как для чистого образца сигнал ЭПР вымерзает при температурах ниже 1 К, что связано с присутствием парамагнитных центров, созданных при замещении ионов меди ионами цинка. Описание экспериментальных результатов проведено с помощью модели взаимодействующих спиновых кластеров.

В **пятой** главе рассмотрены результаты экспериментального изучения магнетика типа спиновая лестница с доминирующим взаимодействием на перекладинах  $(C_5H_{12}N)_2CuBr_4$  (VPCB) методом магнитного резонанса. Автором был зарегистрирован новый низкотемпературный сигнал ЭПР-поглощения в области полей  $H_{c1} < H < H_{c2}$  с щелевой частотно-полевой зависимостью и асимптотическим поведением, несоответствующим  $g$ -фактору ионов меди. Проведенная оценка значений  $g$ -факторов на основании модели жидкости Томонаги-Латтинжера позволила Юлии Владимировне связать наблюдаемый

сигнал с возбуждением солитонного типа. Наблюдение этого сигнала поглощения обусловлено однородным взаимодействием Дзялошинского-Мории вдоль направляющих спиновой лестницы. Однако коэффициент пропорциональности между щелью  $\Delta$  и вектором Дзялошинского-Мории неизвестен, что не позволило провести оценку величины антисимметричного взаимодействия.

Сформулированная в диссертации **научная новизна** из пяти научных положений выносится на защиту. Все выводы хорошо обоснованы и не вызывают возражений.

### **Научная новизна и достоверность защищаемых положений**

- Обнаружена тонкая структура низкотемпературного ЭПР-спектра коллективных триплетных возбуждений в низкоразмерном магнетике типа «спиновая лестница»  $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$ ;
- Впервые проведен совместный анализ угловых зависимостей ширины линии высокотемпературного магнитного резонанса и низкотемпературной тонкой структуры спектра ЭПР коллективных возбуждений, что позволило определить величину однородного взаимодействия Дзялошинского-Мории вдоль направляющих спиновой лестницы в  $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$ ;
- Зарегистрирован сигнал резонансного поглощения от парамагнитных кластеров, формирующихся в допированном цинком магнетике  $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$ ;
- Впервые установлено, что ширина линии магнитного резонанса в допированном немагнитным цинком магнетика  $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$  уже, чем в недопированном.
- Впервые обнаружена высокополевая мода магнитного резонанса в магнетике  $(C_5H_{12}N)_2CuBr_4$ , в диссертации доказано, что она соответствует солитонным возбуждениям в модели жидкости Томонаги- Латтинжера.

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 антиферромагнитных спиновых

лестниц, образованных ионами меди со спином  $S=1/2$ , с однородным взаимодействием Дзялошинского-Мория. Наиболее существенными результатами с нашей точки зрения являются: установление солитонной природы высокополевого сигнала магнитного резонанса в монокристалле  $(C_5H_{12}N)_2CuBr_4$  (ВРСВ); определение расстояния между парамагнитными кластерами, образующихся около немагнитной примеси, и вклад в намагниченность и спектры ЭПР от взаимодействия кластеров, формирующихся в  $(C_7H_{10}N)_2Cu_{(1-x)}Zn_xBr_4$ .

Представленный анализ может быть использован при изучении поведения кластеров, образующихся около примеси в квазиодномерных или лестничных антиферромагнетиках. С практической точки зрения данные результаты работы могут найти применение в элементной базе спинтроники, работающей на квантовых принципах.

**К важнейшим результатам** диссертационной работы Ю.В. Красниковой можно отнести:

- Определение параметров однородного взаимодействия Дзялошинского-Мория для монокристалла DIMPY;
- Обнаружение сигнала от возбуждений солитонного типа в монокристалле  $(C_5H_{12}N)_2CuBr_4$  (ВРСВ) в диапазоне магнитных полей между двумя критическими полями при температуре 450 мК и описание этого типа возбуждений в модели спиновой жидкости Томонаги- Латтинжера.

Каждый из этих результатов обладает несомненной научной новизной и является практически значимым. Результаты работы достаточно полно изложены в 4 статьях, опубликованных в высокорейтинговых, рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, а также неоднократно докладывались на международных конференциях. Автореферат диссертации отражает ее содержание.

### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.**

Результаты и выводы диссертационной работы Красниковой Ю.В. могут быть **рекомендованы к использованию** многими организациями Российской Федерации: ИОФ РАН, ФИЦ РАН, ФИЦ казНЦ 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, КФУ и др.

## Вопросы и замечания

1. Применение термина «субкомпоненты» является неудачным в тексте, написанном на русском языке, который используется для анализа интенсивности линий тонкой структуры в спектрах ЭПР DIMPY. Автором определены величины щели  $\Delta_1 = 2.2$  К и  $\Delta_2 = 4.5$  К. Юлия Владимировна связывает две щели соотношением  $\Delta_2 = \Delta_1 + hf$ . Согласно тексту диссертации частота  $f = 34.6$  ГГц, тогда  $hf = 1.6$  К, то данное равенство не выполняется.
2. В таблице 3.1 диссертации приведены результаты эмпирической подгонки полуширины линии ЭПР-поглощения при температурах выше 80К соотношением  $\Delta H = \Delta H_0 + A \exp(-E_a/T)$ . Автор связывает увеличение ширины линии с эффектом Яна-Теллера, но при этом автор получила сильную зависимость параметра  $E_a$  от ориентации и практически не зависящую от ориентации компоненту  $\Delta H_0$ , что не согласуется с описанием угловой зависимости ширины линии, обусловленной симметричными и антисимметричными обменными взаимодействиями.
3. Встречаются погрешности в оформлении диссертационной работы, литература оформлена не по ГОСТу, не указаны единицы измерения намагниченности на рисунке 5.4.
4. На рисунке 4.13 приведены угловые зависимости ширины линии ЭПР в монокристаллах DIMPY, допированных цинком. Проведена аппроксимация, вероятно, подобно анализу для недопированного монокристалла DIMPY. Параметры взаимодействия Дзялошинского-Мория, которые были получены при описании угловой зависимости линий магнитного резонанса в монокристаллах DIMPY, допированных цинком, к сожалению, в диссертации не приведены.

Сделанные замечания не снижают качества диссертации. Диссертационная работа Ю.В. Красниковой представляет собой экспериментальное исследование, проведённое на самом высоком научном уровне. Работа обладает значительной научной и практической значимостью. Хотя личный вклад в диссертации не отмечен, но по ходу чтения диссертации становится ясно, что Юлия Владимировна провела огромную экспериментальную работу по измерению спектров магнитного резонанса при сверхнизких температурах до 450 мК. Она освоила методику работы с  $^3\text{He}$ , что позволило провести кропотливые, продолжительные по времени измерения частотных и угловых

зависимостей спектров при температурах ниже 1К в монокристаллах  $(C_7H_{10}N)_2CuBr_4$  (DIMPY),  $(C_5H_{12}N)_2CuBr_4$  (BPCB). Также ею проведен доскональный анализ полученных экспериментальных результатов.

Диссертация Ю.В. Красниковой «**Экспериментальное исследование спиновой динамики магнетиков типа "спиновая лестница"**» отвечает всем требованиям ВАК и «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям физико-математического профиля, соответствует специальности 01.04.09 – Физика низких температур, а сам диссертант – Красникова Юлия Владимировна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук.

Диссертационная работа была доложена и обсуждена на расширенном научном семинаре лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского – обособленного структурного подразделения Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук», протокол № 1 от 15 сентября 2020 г, отзыв на диссертацию заслушан и одобрен на заседании Ученого совета КФТИ- обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН, протокол № 31 от 23 декабря 2020 г.

Ведущий научный сотрудник  
Лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков,  
КФТИ – обособленного структурного  
подразделения ФИЦ КазНЦ РАН  
телефон: +7 (843) 2720503  
E-mail: RRemina@yandex.ru  
д. ф.-м. н., доцент

Еремина Рушана Михайловна

Зам. директора по научной работе  
ФИЦ КазНЦ РАН  
телефон: +7(843) 2319005  
E-mail: a.a.kalachev@mail.ru  
д. ф.-м. н. профессор РАН

Калачев Алексей Алексеевич