

О Т З Ы В

Официального оппонента о диссертационной работе Марата Ириковича Гильманова «Электронный спиновый резонанс в гексаборидах редкоземельных элементов RB_6 ($R = Gd, Ce, Sm$)», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 — Физика конденсированного состояния.

Системы с сильными электронными корреляциями (СЭК), не смотря на свою почти пятидесятилетнюю историю, до сих пор остаются объектом пристального внимания, как экспериментаторов, так и теоретиков. Сильно коррелированными называются системы, в которых характерная энергия взаимодействия квазичастиц соизмерима или превышает их кинетическую энергию. К таким системам относятся многие актуальные объекты исследования современной физики конденсированного состояния: низкоразмерные квантовые спиновые системы, магнитные наночастицы, системы с тяжелыми фермионами и другие. Наиболее известными среди них являются высокотемпературные сверхпроводники. (Проблему псевдощелевого состояния в сильно коррелированных системах, прежде всего в сверхпроводящих купратах, исследователи пытаются решить на протяжении многих лет, но пока нет однозначного ответа.)

Теоретическое описание свойств систем с сильными электронными корреляциями крайне затруднено. Поскольку модели с традиционными среднеполевыми подходами часто оказывается неприменимыми. В силу этого экспериментальные исследования систем с СЭК являются весьма важными.

Метод электронного спинового или парамагнитного резонанса (ЭСР), представляющий собой один из видов спектроскопии, является универсальным инструментом исследований, применяемый в различных областях науки, так как чувствительность данного метода очень высока.

В настоящее время систематическое изучение фундаментальных физических свойств систем с сильно выраженным электронно-электронными корреляциями привлекают большое число исследователей, поскольку системы обладают интересными свойствами элементарных возбуждений при низких температурах. С точки зрения исследования эффектов сильных электронных корреляций, перспективными модельными объектами оказываются гексабориды редкоземельных элементов, для них характерно широкое разнообразие видов основных состояний, сочетающееся с простой кубической решеткой. Современный интерес к данным соединениям связан с наличием необычных магнитных состояний, реализующихся в этих объектах. Тем не менее, несмотря на существующие многочисленные исследования ЭСР в соединениях на основе редкоземельных элементов и достигнутый прогресс в этой области, вопрос о природе ЭСР в них нельзя считать выясненным окончательно.

Диссертационная работа Гильманова М.И. как раз и посвящена экспериментальному исследованию электронного спинового резонанса в гексаборидах редкоземельных элементов GdB_6 , CeB_6 и SmB_6 , направленного на изучение особенностей их основных состояний и магнитной структуры. Это и определяет актуальность темы диссертации. Следует отметить, что в диссертации продолжены исследования, начатые его соавторами более 15 лет назад.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 143 страницы с 45 рисунками и 2 таблицами. Список литературы содержит 145 наименований.

Введение представляет собой краткое повторение автореферата. В нем обосновывается актуальность проводимых исследований, формулируются цели и ставятся задачи работы,

рассматривается место работы в области исследования СКС, а также обосновывается научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе приведен литературный обзор экспериментальных и теоретических работ, посвященных ЭСР в металлах и предшествующему изучению редкоземельных гексаборидов GdB_6 , CeB_6 , SmB_6 и подробно обоснована необходимость их дальнейших исследований. Обзор свидетельствует о хорошем знании автором литературы и дает возможность в дальнейшем четко выделить полученные автором результаты.

Во второй главе описаны экспериментальные установки и апробация предложенной новой экспериментальной методики определения величины осциллирующей намагниченности в СЭК.

Монокристаллические образцы редкоземельных гексаборидов были выращены на Украине в Институте проблем материаловедения им. И.Н. Францевича со стандартным контролем качества монокристаллов методами рентгеновской дифракции и электронно-зондового микроанализа. Для дальнейшей характеризации образцов автором были измерены удельное сопротивление и эффект Холла с использованием установки отдела низких температур и криогенной техники ИОФ РАН. Магнитные характеристики образцов измерялись на СКВИД-магнитометре MPMS-5. Стабилизация температуры образца выполнялась с точностью до 0.01–0.03 К. Основная часть работы, заключающаяся в измерении ЭСР спектров редкоземельных боридов, была выполнена на ЭСР спектрометре, созданном в отделе низких температур и криогенной техники ИОФ РАН.

Автором была разработана и реализована методика позволяющая проводить эксперименты при различной ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей образца. Это, во-первых, давало возможность учесть влияние размагничивающих полей и, во-вторых, эта методика, в отличие от других способов определения осциллирующей намагниченности, позволяет получать оценки исходя лишь из данных ЭСР экспериментов и статической намагниченности. Измерением осциллирующей намагниченности в двух изученных ранее сильно коррелированных системах автор продемонстрировал широкую применимость предложенной методики.

В третьей главе приведены результаты изучения электронного спинового резонанса в металлическом соединении GdB_6 . Представлены результаты первого наблюдения магнитного резонанса в антиферромагнитной фазе (АФМ) этого материала.

Проведенные эксперименты позволили обнаружить при температуре 15.5 К резкое изменение положения резонансного поля и ширины линии ЭСР ΔH . Скачок резонансного поля происходит в области 2 – 4 Тл и в узком диапазоне температур $\Delta T < 0.1$ К. Такое необычное поведение обусловлено переходом первого рода в АФМ фазу, связанным с взаимным сдвигом ионов Gd^{3+} из центрально-симметричных положений. При дальнейшем понижении температуры до $T = 1.8$ К спектр ЭСР эволюционирует в структуру, состоящую из 4-х основных линий, при этом положение линий поглощения смещается в область меньших значений магнитного поля. Отмечается, что эволюция структуры спектра ЭСР в АФМ фазе происходит плавно от одной до четырех резонансных линий, и, таким образом, второй фазовый переход при температурах 5–10 К, известный из литературных источников, в характере спектра не проявляется.

Для выяснения причины такого поведения магнитного резонанса, нехарактерного для АФМ фазы этого соединения, в работе были проведены измерения ЭСР на частотах 28–70 ГГц при $T = 1.8$ К. Полученные зависимости резонансного поля от частоты хорошо аппроксимировались в рамках модели антиферромагнетика с легкой осью анизотропии. Выполненный анализ позволил получить значения g -фактора и оценить поле анизотропии

в GdB_6 . Показано, что эволюция спектров в АФМ фазе определяется комбинацией трех факторов. Скачок g -фактора приводит к сдвигу линии резонанса в область высоких полей, увеличение отношения обменного поля к полю анизотропии при формировании АФМ фазы смещает спектр в низкие поля, а воздействие на ион Gd^{3+} асимметричного кристаллического поля приводит к формированию спектра из 4-х линий. При этом взаимное положение компонент спектра магнитного резонанса не меняется с температурой. Для объяснения причины возникновения поля анизотропии в АФМ фазе привлечено диполь-дипольное взаимодействие. Сделана оценка величины средних смещений ионов Gd^{3+} из центральных положений, которая оказалась сопоставимой с известными данными рентгеновских исследований.

Здесь также приведены результаты исследования ЭСР в парамагнитной фазе GdB_6 . В данной области фазовой диаграммы наблюдается лишь линия ЭСР, которая при температурах меньше 70 К уширяется и смещается в область низких полей. Увеличение ширины линии ЭСР оказалось пропорциональным сдвигу g -фактора.

Четвертая глава посвящена исследованию температурных и угловых зависимостей параметров линии ЭСР в сильно-коррелированном металле CeB_6 , относящемуся к тяжелым фермионам. Измерения проводились на частоте 60 ГГц в магнитном поле до 7 Тл.

Гексаборид Ce, как известно, имеет сложную магнитную фазовую диаграмму, но сигнал ЭСР в этом соединении имеет необычную природу и наблюдается только в одной из 3-х фаз при $T < 4$ К. Анализ угловых зависимостей ширины линии ЭСР ΔH и удельного магнетосопротивления $\Delta\rho$ в поле магнитного резонанса для направления [100] позволил обнаружить между ними скейлинговую зависимость, которая свидетельствует о существенной роли спиновых флуктуаций в этой фазе CeB_6 . Аппроксимация данных в модели локализованных магнитных моментов в металлах позволила получить температурные зависимости основных параметров линии: g -фактора, ее ширины и осциллирующей намагниченности.

Далее в этой главе приведены результаты исследования температурных зависимостей параметров линии ЭСР для трех основных кристаллографических направлений [100], [110] и [111]. Обнаружено, что для направлений поля вдоль осей [110] и [111] эти зависимости ширины линии ЭСР совпадают, а g -фактор почти не зависит от температуры. В то же время, для направления [100] его значение сильно зависит от температуры и наблюдается аномальное поведение осциллирующей намагниченности. Автор привлекает эмпирическое соотношение, которое позволяет получить удовлетворительное качественное согласие теоретической зависимости g -фактора с экспериментом. Тем не менее, вопрос наблюдаемого большого смещения g -фактора требует более детального рассмотрения.

В пятой главе приведены результаты исследования ЭСР и магнитных свойств в материале с промежуточной валентностью в гексабориде самария - SmB_6 .

В некоторых теоретических работах было предположено, что SmB_6 может оказаться топологическим Кондо-изолятором. Эти системы отличаются от обычных топологических изоляторов, например, таких как Bi_2Se_3 , так как энергетическая щель в объеме у них возникает из-за электронных корреляций. Такие материалы представляют большой интерес, поскольку до сих пор идут дебаты о природе их изолирующего состояния.

Предыдущие исследования SmB_6 показали, что качество поверхности образцов существенно влияет на результаты экспериментов. Поэтому для определения роли поверхностных топологических состояний в формировании спектров ЭСР в работе было выполнено исследование влияния механической и химической обработки поверхности

SmB_6 на параметры ЭСР. Состояние поверхности характеризовалось путем измерения сопротивления и эффекта Холла.

Расчеты в рамках модели параллельных сопротивлений поверхности и объема позволили разделить поверхностный и объемный вклады в проводимость, а также оценить какие части микроволнового излучения поглощаются в поверхностном слое и в объеме. В результате была установлена роль поверхности в формировании сигнала ЭСР. Рис. 32, где приведены транспортные характеристики образца для двух состояний поверхности гексаборида самария, представляет особый интерес, поскольку он подтверждает выводы работ [131-133] (PRL 2015, Nature 2014, PRL 2013), что SmB_6 является топологическим Кондо-изолятором.

Температурные зависимости спектров электронного спинового резонанса для разных состояний поверхности SmB_6 измерялись на частоте 60 ГГц, в полях до 7 Тл и в температурном диапазоне $T = 1.8\text{-}7$ К. Обнаружено, что в области температур $T < 6$ К формируется спектр сложной структуры, состоящий из 4-х основных линий. Чтобы изучить эволюцию спектров ЭСР, автор провел анализ формы линии основного сигнала для образца с более чистой поверхностью (S1) и показал, что экспериментальная кривая хорошо описывается суммой 4-х лоренцевых линий. В результате были получены параметры g -фактора, интенсивности и ширины линий.

Для установления природы формирования сигнала ЭСР была изучена температурная эволюция спектра поглощения. Результаты указывают на возможность возникновения магнитного упорядочения в поверхностном слое гексаборида самария, и может быть интерпретировано в рамках гипотезы о разрушении кондовских синглетных состояний. В этом случае на поверхности освобождаются нескомпенсированные магнитные моменты Sm^{3+} , которые увеличивают среднее значение валентности на поверхности SmB_6 и дают основной вклад в ЭСР поглощение. Здесь автор высказал предположение о природе магнитного резонанса в этом соединении: часть ионов самария может «замерзать» в состоянии Sm^{3+} , не участвуя в валентных флюктуациях и формируя внутренние локализованные магнитные моменты, которые наблюдаются в ЭСР эксперименте.

В заключении сформулированы основные научные результаты диссертации.

Все измерения в работе проведены на хорошем экспериментальном уровне. Полученные результаты являются новыми, их достоверность не вызывает сомнений. Защищаемые положения и выводы хорошо обоснованы. Все это обеспечивается применением современных экспериментальных методик, а также сравнением результатов с литературными данными. Результаты работы могут быть использованы в при разработке чувствительных элементов в однофотонных термоэлектрических детекторах, так и в сверхвысокочастотной технике.

К недостаткам работы можно отнести следующее:

1. Обзор литературы слишком большой, он занимает 30 страниц, обсуждается 114 работ. В связи с этим он трудно читаемый.
2. В главе 2 обозначения холловских контактов на рис. 15 и в подписи к нему не совпадают.
3. В главе 3 на рис. 17 показана температура -69 К, которая меньше абсолютного 0. Надо было бы разъяснить цель ее приведения.

Стр. 65 АФМР – опечатка, должно быть АФМ

4. В главе 5 на стр. 89 автор пишет: «чем меньше примесей и дефектов в кристалле и на его поверхности, тем больше оказывается остаточное сопротивление и отношение $\rho(2\text{ K})/\rho(300\text{ K})$ ». На самом деле наоборот. Скорее всего, это описка, так как ниже на стр. 90 сказано: «рост остаточного сопротивления соответствует уменьшению поверхностной проводимости и, вероятно, связан с изменением концентрации дефектов и (или) электронов на поверхности образца при травлении».

Оценки поглощения микроволнового излучения поверхностью и объемом, сделанные в разделе 5.3.1, на мой взгляд, могут рассматриваться лишь как качественные. Сравнивая поведение температурных зависимостей поверхностных сопротивления R_s и обратной микроволновой проводимости на рис. 36, автор утверждает, что «проводимость, в отличие от общепринятого предположения $R_s = \text{const}$, действительно растет с понижением температуры», «уменьшение сопротивления поверхностного слоя с понижением температуры ранее не наблюдалось и не учитывалось при построении существующих моделей поверхности SmB_6 » (стр. 97-98).

По моему мнению, это утверждение излишне категорично. Во-первых, увеличение сопротивления в образцах при $T < 4\text{ K}$ на рис. 32 и 36, скорее всего, обусловлено влиянием объемного сопротивления и, во-вторых, этот вывод сделан по данным, полученным на образце S2 с «худшей» поверхностью, тогда как на рис. 36 обратная микроволновая проводимость образца S1 с «чистой» поверхностью почти не зависит от температуры. Тем более, это утверждение сильно противоречит результатам работы [131] (PRL, 2015), в которой исследованы не 1, как в диссертации, а 5 образцов SmB_6 с разной относительной толщиной поверхностного слоя.

Общее заключение. Диссертация М.И. Гильманова выполнена на современном научном уровне. Указанные замечания ни в коей мере не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования М.И. Гильманова. Автореферат диссертации соответствует ее содержанию. Основные результаты диссертации опубликованы в 7-ми научных статьях в рецензируемых журналах и в 19-ти тезисах докладов на конференциях.

Диссертация М.И. Гильманова «Электронный спиновый резонанс в гексаборидах редкоземельных элементов RB_6 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Ce}, \text{Sm}$)» представляет собой законченное исследование и полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 — Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент Веденеев Сергей Иванович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Лаборатория сверхпроводниковых структур.
e-mail: vedeneev@sci.lebedev.ru

Подпись Веденеева Сергея Ивановича заверяю:
Ученый секретарь ФИАН им.П.Н. Лебедева РАН

кандидат физ.-мат. наук Колобов Андрей Владимирович



С.Дубинин