

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки



«Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр
Российской академии наук»

Академик РАН

Синяшин О.Г.

« 30 » октября 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Гильманова Марата Ириковича **«Электронный спиновый резонанс в гексаборидах редкоземельных элементов RB₆ (R = Gd, Ce, Sm)»**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Актуальность темы

Диссертационная работа М. И. Гильманова посвящена экспериментальному изучению сильно коррелированных материалов группы RB₆ (R=Gd, Ce, Sm) методом магнитного резонанса. Гексабориды MB₆ нашли широкие практические приложения, например как термоионный эммитер. С другой стороны в гексаборидах редкоземельных элементов наблюдается широкое разнообразные основных состояний, SmB₆ – первое соединение с эффектом переменной валентности; CeB₆ – Кондо-система, GdB₆ и PrB₆ – металлы, характеризуемые сложными магнитными структурами. Очевидно, что такая разница свойств обусловлена различиями электронной структуры и конфигурацией 4f-иона, а также сильным взаимодействием 4f-электронов с электронами проводимости, и, соответственно, сильными спиновыми флуктуациями. Построение моделей взаимодействия и изучение магнитных свойств топологических изоляторов, систем с переменной валентностью,

Кондо-систем, которые демонстрируют неожиданные, с классической точки зрения, фазы и элементарные возбуждения, является одним из ключевых направлений в физике конденсированного состояния и весьма актуальной задачей.

В связи с этим, проведенные М. И. Гильмановым исследования гексаборидов GdB_6 , CeB_6 и SmB_6 являются значительными в фундаментальном аспекте.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы и изложена на 145 страницах машинописного текста, включает в себя 45 рисунков, список литературы состоит из 145 наименований.

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

В первой главе обсуждаются решенные и актуальные нерешенные задачи исследования электронного спинового резонанса в сильно коррелированных металлических системах, в том числе методики для определения абсолютной величины осциллирующей намагниченности M_0 , – части намагниченности участвующей в магниторезонансном поглощении. Рассматриваются физические свойства редкоземельных гексаборидов RB_6 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Ce}, \text{Sm}$), их магнитная структура, характеристики основного состояния и известные фазовые Т-Н диаграммы этих материалов. Представлен литературный обзор исследований гексаборидов RB_6 ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Ce}, \text{Sm}$) методами электронного спинового резонанса.

Во второй главе приведена методика эксперимента по изучению спектров магнитного резонанса, представляются описания экспериментальной установки, созданной в отделе низких температур и криогенной техники ИОФ РАН, а также приводятся условия экспериментов. Далее описывается методика, разработанная с участием автора, для исследования анизотропии магнитного резонанса, и схема установки,

созданной на ее основе. Данная установка позволяет осуществлять вращение образца относительно направления внешнего магнитного поля и получать угловые зависимости линии магнитного резонанса в металлических системах, и соответственно, определять анизотропию параметров спектров. М. И. Гильмановым разработан метод определения величины осциллирующей намагниченности в металлических соединениях, который основан на сравнительном анализе спектров магнитного резонанса, полученных в двух экспериментальных геометриях: с волновым вектором электромагнитного поля параллельным и перпендикулярным внешнему магнитному полю.

Оригинальные результаты изучения гексаборидов RB_6 ($R = Gd, Ce, Sm$) изложены в 3, 4, 5 главах диссертации.

В **третьей** главе приводятся результаты изучения методом магнитного резонанса металлического антиферромагнетика GdB_6 , а также приводится интерпретация спектров в антиферромагнитной и парамагнитной фазах. Выполненные эксперименты показали, что при температуре 15.5 K, происходит резкое изменение положения резонансного поля и ширины линии магнитного резонанса, что обусловлено переходом первого рода в антиферромагнитную фазу, связанным с взаимным сдвигом ионов Gd^{3+} из центрально-симметричных положений. Важным достоинством этой главы является экспериментальное обнаружение универсального соотношения между температурными зависимостями сдвига положения линии магнитного резонанса и её ширины в парамагнитной фазе.

В **четвертой** главе излагаются результаты экспериментов по магнитному резонансу в монокристалле CeB_6 . Сигнал электронного спинового резонанса в этом соединении имеет необычную природу и наблюдается только в антиферроквадрупольной фазе при температурах ниже 5 K. Установлен экспериментальный факт, что g -фактор обладает сильной анизотропией и имеет значения меньше 1.75, что сильно отличается от теоретических оценок, где $g > 2$. Гильманов связывает данный эффект с

анизотропией спиновых флуктуаций в CeB₆, которую называет электронным нематическим эффектом. Кроме того, автор отмечает, что для направления [100] наблюдается аномальное поведение осциллирующей намагниченности в диапазоне температур между 2.3 и 2.7 К, её значение на двадцать процентов превышает величину статической намагниченности.

В пятой главе излагаются результаты экспериментов по магнитному резонансу, магнитометрии и транспортным свойствам монокристалла SmB₆. Впервые обнаружена сложная структура из четырех линий магнитного резонанса с *g*-факторами близкими к 2 в диапазоне температур 1.8-7 К, при этом интегральная интенсивность зависит от интенсивности по степенному закону с показателем $\alpha = 0.38$ и характеристической температурой $T^* = 5.34 \pm 0.05$ К. Были разделены вклады для высокочастотной проводимости и сопротивления от объемной части и поверхностного слоя. Показано, что при температурах ниже 5.5 К величины эффективных моментов существенно превышают соответствующие значения для случая изолированного магнитного иона Sm³⁺. Рассмотрено влияние механической и химической обработки поверхности SmB₆ на параметры спектра магнитного резонанса.

Сформулированы пять основных положений, которые выносятся на защиту. Все выводы хорошо обоснованы и не вызывают возражений.

Научная новизна и достоверность защищаемых положений.

1. Впервые предложена методика измерения угловых зависимостей спектров магнитного резонанса в сильно коррелированных металлических системах.
2. Впервые исследован спектр магнитного резонанса в антиферромагнитном состоянии в монокристалле GdB₆, что позволило наблюдать четыре резонансные линии со сдвигом *g*-фактора, значительно превышающим известные в литературе.
3. Экспериментально исследован спектр магнитного резонанса в Кондо системе CeB₆, для которого впервые установлена зависимость между шириной линии магнитного резонанса и удельным сопротивлением.

4. Экспериментально изучена температурная зависимость спектра магнитного резонанса в топологическом изоляторе SmB₆, доказано, что основной вклад в сигнал магнитного резонанса дают локализованные моменты приповерхностного слоя.
5. Установлено, что экспериментально оцененные эффективные локализованные магнитные моменты в SmB₆ значительно превышают значения для иона самария, что подтверждает спин-поляронную природу сигнала.

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 экспериментальные научные результаты являются качественно новыми и вносят существенный вклад в понимание физических свойств гексаборидов RB₆ (R = Gd, Ce, Sm).

Для проведения исследований спектров магнитного резонанса монокристаллов RB₆ (R = Gd, Ce, Sm) М. И. Гильмановым были изготовлены резонаторы для вставки в криостат с откачкой ⁴He (температуры до 1.8 K), которые могут быть использованы для изучения новых соединений.

К важнейшим результатам диссертационной работы М. И. Гильманова можно отнести установление эмпирических критериев, связывающих магнетосопротивление и ширину линии магнитного резонанса. Эти критерии получены из анализа проведенных температурных исследований спектров магнитного резонанса и магнетосопротивления в монокристаллах CeB₆.

Результаты исследований обладают несомненной научной новизной и могут способствовать дальнейшему развитию теории о взаимодействиях электронов проводимости с 4f-электронами локализованных моментов в системах с сильными электронными корреляциями.

Результаты работы достаточно полно изложены в 7 рецензируемых статьях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также неоднократно докладывались на международных конференциях. Автореферат диссертации отражает ее содержание.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты и выводы диссертационной работы Гильманова М.И. могут быть **рекомендованы к использованию** многими организациями Российской Федерации: Институт физических проблем, 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 диссертации и автореферате встречаются опечатки и неточности.
2. В диссертации приведены величины осциллирующей намагниченности полученные по оригинальной методике, предложенной автором, таблица 1, но погрешность определения данной величины не указывается, как это было сделано для статической намагниченности.
3. На рисунке 39 приведена зависимость интегральной интенсивности группы линий ЭСР, наблюдающихся в монокристалле SmB_6 ниже температуры 5.6 К. Экспериментальные значения аппроксимированы сплошными линиями 1 и 2. Как проведены эти линии 1 и 2 в тексте диссертации не описано, возможно, эти линии описаны в рамках модели критического поведения? Полученные в эксперименте значения эффективного g-фактора для линий А, А', В и В' значительно ниже теоретических оценок для одиночного иона в состоянии Γ_8 , и может свидетельствовать об образовании спиновых поляронов. В диссертации не приведена угловая и частотная зависимости положений данных

линий ЭСР в спектре SmB₆, что является важным для интерпретации природы магнитного резонанса.

4. При интерпретации экспериментальных результатов в GdB₆ в диссертации автор ссылается на смещение атомов Gd из центрально-симметричного положения. В диссертации не приведены дифрактограммы для исследуемых образцов, указывающие на данное смещение.

Сделанные замечания не снижают качества диссертации. В целом диссертационная работа М.И. Гильманова представляет цельное экспериментальное исследование, анализ полученных в работе результатов и их интерпретация проведены на современном уровне. Работа обладает значительной научной и практической значимостью. Марат Ирикович провел огромную экспериментальную работу по модернизации экспериментального оборудования, которая позволила провести кропотливые, продолжительные по времени измерения в монокристаллах GdB₆, CeB₆ и SmB₆ при температурах жидкого гелия и ниже. Им также проведены теоретические описания полученных экспериментальных результатов.

Диссертация М.И. Гильманова «**Электронный спиновый резонанс в гексаборидах редкоземельных элементов RB₆ (R=Gd, Ce, Sm)**» отвечает всем требованиям ВАК п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям физико-математического профиля, соответствует специальности 01.04.07 – “Физика конденсированного состояния”, а сам диссертант – Гильманов Марат Ирикович – 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» 24 сентября 2019 года, протокол №3, отзыв заслушан и утвержден на за заседании Ученого Совета Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского – обособленного структурного подразделения Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук» протокол № 26 от 23 октября 2019 г.

Ведущий научный сотрудник
Лаборатории радиоспектроскопии диэлектриков,
КФТИ – обособленного структурного
подразделения ФИЦ КазНЦ РАН
телефон: 8 (843) 2319111
4200029, Российская Федерация, Татарстан,
г. Казань, Сибирский тракт 10/7
E-mail: REmrina@yandex.ru
д. ф.-м. н., доцент

Еремина Рушана Михайловна

Руководитель
КФТИ – обособленного структурного
подразделения ФИЦ КазНЦ РАН
телефон: 8 (843) 2720503
420029, Российская Федерация, Татарстан,
г. Казань, Сибирский тракт 10/7
E-mail: a.a.kalachev@mail.ru
д. ф.-м. н. профессор РАН

Калачев Алексей Алексеевич

СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» »
Почтовый адрес: 420111, Российская Федерация, Татарстан, г. Казань, ул. Лобачевского, 2/31, а/я 261.

Телефон организации: +7(843) 292-75-97

Факс: +7(843) 292-77-45

Адрес электронной почты организации: presidium@knc.ru

Адрес официального сайта

организации в сети Интернет <http://knc.ru/>