

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Пискунова Юрия Владимировича «Ядерный магнитный резонанс в сверхпроводящих оксидных соединениях с лестничной и перовскитоподобной структурами», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

В диссертационной работе Ю.В. Пискунова представлены результаты многолетних исследований автором таких систем, как спиновые лестницы  $(\text{Sr,La,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  и металлооксиды  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ . Первый класс веществ относится к сильно коррелированным соединениям переходных металлов, которые демонстрируют богатое разнообразие свойств, являющихся предметом изучения физики конденсированного состояния. Для таких систем характерны необычные фазовые образования в составах с электронным и дырочным допированием, сегнетомагнетизм, свойства веществ с пониженной размерностью и конечно же сверхпроводимость, исследованию которой в вышеназванных материалах посвящена данная работа. Интерес к исследованию низкоразмерных спиновых лестниц обусловлен еще и тем, что на сегодняшний день они являются единственными квазиодномерными купратными оксидами, в которых реализуется сверхпроводящее состояние. Выяснить природу сверхпроводимости в этих материалах является **актуальной** задачей как в теоретическом, так и в прикладном аспектах. Кроме того, известно, что в системах с пониженной размерностью взаимодействия между спиновыми и зарядовыми степенями свободы чрезвычайно чувствительны к зарядовому допированию и таким внешним воздействиям, как температура и давление. Именно такие воздействия на спиновые лестницы исследованы в диссертации Ю.В. Пискунова. Что касается металлооксидов  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ , то интерес к этой системе обусловлен ее уникальными характеристиками, связанными с аномально малой для сверхпроводников с  $T_c = 13$  К плотностью электронных состояний на поверхности Ферми, наличием перехода металл–полупроводник по составу, существенными, как показал автор, локальными неоднородностями в спиновой и зарядовой системе, а так же с тем, что соединения  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$  принадлежат к сверхпроводникам, не содержащим атомы переходных металлов, но обладающих достаточно высокими значениями  $T_c$ .

**Структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Полный объем диссертации составляет 275 страниц, включая 123 рисунка, 7 таблиц и список цитируемой литературы из 256 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность выполненного исследования, определены цели и задачи работы, показаны ее научная новизна, теоретическая и



практическая значимость, степень достоверности и апробация результатов, отмечен личный вклад автора.

**В первой главе** приводится краткий литературный обзор, затрагивающий такие аспекты, как кристаллические, электронные и магнитные свойства спиновых лестниц. Обсуждаются современные представления, касающиеся природы основного состояния этих низкоразмерных соединений в зависимости от катионного замещения и внешнего давления. Демонстрируются особенности сверхпроводящих свойств исследуемых материалов.

**Во второй главе** дан обзор результатов исследований оксидов  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  и  $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ . Рассмотрены особенности кристаллической структуры данных оксидов, их эволюция при изменении температуры и концентрации ионов свинца (висмута, сурьмы). Обсуждаются электронные и магнитные свойства металлооксидов  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ , а также электронная структура и возможные модели сверхпроводимости в данных объектах. Подробно описаны основные представления о спин-спиновых взаимодействиях ядер в металлах применительно к данной системе.

**В третьей главе** приведены сведения о синтезе, обогащении изотопом кислорода  $^{17}\text{O}$  и аттестации образцов, использованных в работе. Рассмотрены экспериментальные методики, примененные автором при исследовании. Несомненным достоинством диссертации является использование уникальных образцов, обогащенных изотопом кислорода  $^{17}\text{O}$ . Это значительно расширило возможности метода ЯМР при получении новой информации об исследуемых объектах. В главе изложены теоретические основы метода двойного резонанса спинового эха (ДРСЭ), техника записи спектров двойного резонанса и методика эксперимента. Подробно описан двухчастотный режим работы модернизированного автором импульсного спектрометра ЯМР, позволивший обеспечить независимое возбуждение ядер разного сорта, входящих в исследуемые соединения ( $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ). Описана оригинальная двухчастотная однокатушечная резонансная ячейка. В итоге созданное оборудование позволило впервые наблюдать двойной резонанс спинового эха как в спиновых лестницах  $(\text{Sr},\text{La},\text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , так и в металлооксидах  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ . Также в третьей главе обсуждаются особенности получения высокого гидростатического давления в камерах высокого давления, а также специфика ЯМР-измерений в широком диапазоне температур с использованием этих камер.

**Четвертая глава** посвящена изучению особенностей зарядовых и спиновых состояний в оксидных сверхпроводниках с лестничной структурой в зависимости от температуры, катионного замещения и внешнего гидростатического давления.

Автор впервые обнаружил, что возникновение сверхпроводимости в спиновых лестницах  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  при  $x \geq 8$  под высоким давлением сопровождается исчезновением энергетической щели в спектре спиновых



возбуждений. Данный результат является исключительно важным, поскольку со времен обнаружения сверхпроводимости в спиновых лестницах не прекращался спор о сосуществовании в них сверхпроводимости и спиновой щели. Кроме экспериментального обнаружения данного факта, что потребовало проведения сложнейших экспериментов при рекордно высоких величинах гидростатического давления, автор дает подробное, подкрепленное богатым экспериментальным материалом и расчетами, объяснение природы бесщелевых возбуждений, имеющих место в сверхпроводящих составах спиновых лестниц.

Кроме того автором установлено распределение носителей заряда в  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  в зависимости от температуры, содержания Са и давления. Важность данного результата трудно переоценить, поскольку практически все электронные и магнитные свойства спиновых лестниц так или иначе зависят от степени допирования лестничных слоев  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  носителями. Автором также показано, что основная роль высокого гидростатического давления в формировании сверхпроводящего состояния в  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  заключается в дополнительном допировании слоя  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  дырками, в диссоциации квазичастичных пар и делокализации носителей.

Также хотелось бы отметить важность обнаружения в спиновых лестницах с высоким уровнем дырочного допирования пространственных областей, в которых высокая спиновая плотность сосуществует с высокой зарядовой плотностью. Данный результат представляет несомненный интерес, поскольку аналогичные неоднородные области были в свое время обнаружены и в ВТСП-купратах.

**Пятая глава** посвящена исследованию искажений кристаллической структуры в  $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$  в зависимости от Pb-Vi-замещения, локальных зарядовых и спиновых неоднородностей, их роли в формировании сверхпроводящего состояния в соединениях  $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$  (BPVO) и  $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ .

В оксидах  $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$  при понижении температуры обнаружен аномальный рост величины градиента электрического поля (ГЭП) на позициях Ва. Показано, что к аномальному изменению ГЭП приводят искажения в подрешетке  $\text{Vi(Pb)O}_6$ -октаэдров, связанные с поворотами октаэдров вокруг осей [100] и [110]. Поворот вокруг оси [100] индуцирует тетрагональные, а вокруг [110] – орторомбические искажения решетки BPVO. Кроме того, установлено, что тетрагональная и орторомбическая фазы сосуществуют в сверхпроводящем и полупроводниковом составах, причем, относительные доли этих фаз обратимым образом изменяются с температурой.

Описана тонкая структура спектра ЯМР на ядрах кислорода. Используя методику ДРСЭ, автору удалось установить соответствие между композиционной структурой спектра ЯМР  $^{17}\text{O}$  и неоднородным уширением линии ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  в  $\text{BaPb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$  и показать, что оба эти эффекта обусловлены локальными неоднородностями спиновой восприимчивости, отсутствующими в исходной (без висмута) металлической фазе.



Проведенные измерения характерного времени затухания эха позволили получить информацию о косвенном взаимодействии ядер свинца и кислорода через электроны проводимости. В частности, установлена корреляция константы взаимодействия ядер  $^{17}\text{O}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  и спинового сдвига  $K_s$  на свинце, которая исчерпывающим образом интерпретирована на основе существующих представлений о косвенном взаимодействии ядер в металлах.

С помощью техники ДРСЭ автору впервые удалось получить спектр ЯМР для ядер  $^{207}\text{Pb}$  в ВРВО при высокой концентрации висмута, когда время поперечной релаксации короче 2 мкс, что недоступно одночастотным методам ЯМР. В результате установлено, что величина плотности состояний вблизи энергии Ферми,  $N(E_F)$  в оксидах  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$  достигает максимума в составах, имеющих близкие к максимальному значения  $T_c$ .

Получены прямые экспериментальные свидетельства в пользу развития неоднородного на микроскопическом уровне состояния электронной системы в металлической фазе свинцово-висмутового оксида. Важно подчеркнуть, что данный результат получен на образцах, в которых по данным рентгеновской дифракции отсутствуют признаки макроскопического фазового расслоения.

В конце диссертации сформулированы общие выводы, которые отражают наиболее важные результаты работы в целом.

**Достоверность полученных результатов** Достоверность полученных результатов, главным образом, обеспечивается их воспроизводимостью, а также тем, что в работе применялись широко апробированные методы записи спектров ЯМР и параметров магнитной релаксации, корректностью обработки экспериментальных данных. Образцы синтезированы в ведущих научных центрах и надежно аттестованы.

#### **Практическая и научная значимость работы.**

Научная значимость результатов работы заключается в том, что они дополняют и развивают существующие представления об электронных свойствах низкоразмерных купратов, содержащих цепочки спинов  $S = 1/2$ . В диссертационной работе получило дальнейшее развитие направление ЯМР исследований под высокими гидростатическими давлениями. Также реализован режим работы спектрометра ЯМР, позволяющий выполнять эксперименты по двойному ядерно-ядерному резонансу. Данные методики позволяют значительно увеличить объем извлекаемой информации о кристаллической и электронной структуре твердых тел.

**Научная новизна.** В качестве наиболее важных и новых результатов можно отметить следующие:

1. Впервые показано, что возникновение сверхпроводимости в спин-лестничной системе  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  под высоким давлением сопровождается исчезновением щели в спектре квазичастичных возбуждений и сохранением щели в спектре триплонных возбуждений.



2. Установлена зависимость распределения носителей заряда внутри купрата  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  от температуры, содержания кальция и давления.
3. Показано, что основная роль высокого гидростатического давления в стабилизации сверхпроводящего состояния в  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  заключается в дополнительном допировании слоя  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  дырками, в диссоциации квазичастичных пар и делокализации носителей.
4. Определено, что в пределах двух первых координационных сфер вокруг ионов Bi(Sb) формируется повышенная спиновая плотность носителей. Кроме того, в составах с  $x, y \geq 0.12$  появляются зародыши полупроводниковой фазы, соответствующие областям оксида с повышенным содержанием висмута (сурьмы). Взаимное перекрытие этих областей приводит к концентрационному переходу металл – сверхпроводник – полупроводник.
5. Развито направление экспериментальных исследований оксидных систем методом двойного резонанса спинового эха с использованием ядер кислорода  $^{17}\text{O}$ .

#### **Замечания и вопросы, возникшие при анализе диссертационной работы**

1. В разделе 4.5.1. диссертации утверждается, что по спектрам ЯМР центральных переходов ядер  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{17}\text{O}$  невозможно определить, локализируются или нет при низких температурах дырки на связях Cu–O в спиновых лестницах  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . Это связано с тем, что разности резонансных частот ядер ионов с локализованной дыркой и без нее, составляющие для Cu1  $^{63}\Delta = 200$  кГц, а для O1, O2  $^{17}\Delta = 22$  кГц, не превышают соответствующие ширины линий ЯМР этих изотопов. Нельзя ли прояснить вопрос о локализации дырок по спектрам сателлитных линий ЯМР ядер  $^{63}\text{Cu}$  и/или  $^{17}\text{O}$ , поскольку для этих линий такой проблемы нет?
2. В разделе 4.5.2. диссертации асимметрию сателлитных линий, соответствующих позициям кислорода O1 в спиновой лестнице  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (рис. 4.37), автор объясняет наличием в этом соединении областей с высокой зарядовой и спиновой плотностью. Можно ли подобную асимметрию объяснить тем, что образец на самом деле представляет собой два монокристалла, сращенных между собой под малым углом?
3. В главах 3 и 4 описана оригинальная методика повышения достоверности определения  $T_1$  в случае широких (мегагерц и более) резонансных линий, позволяющая варьировать в процессе измерения  $T_1$  частоту заполнения радиочастотных импульсов в пределах полной ширины резонансной линии. К сожалению, в диссертации не обсуждаются пределы применимости этой методики. При каких значениях  $T_1$  и ширины линии она может быть эффективна?

Указанные вопросы и замечания носят частный характер, не являются принципиальными и не влияют на общее положительное впечатление от представленной работы. Диссертация Пискунова Ю.В. представляет собой актуальное и завершённое исследование, выполненное на высоком научном

уровне. Получены новые оригинальные результаты, которые вносят существенный вклад в физику конденсированного состояния. Результаты исследования хорошо проиллюстрированы и полностью соответствуют поставленной цели исследования. Текст диссертации написан грамотным языком. Полученные результаты опубликованы в физических журналах с высоким рейтингом и использовались другими исследователями, о чем свидетельствуют ссылки на работы по теме диссертации. Автореферат полностью отражает содержание и основные научные положения работы.

Содержание диссертации Ю.В. Пискунова полностью соответствует пунктам 1, 3 и 6 Паспорта научной специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертация Пискунова Юрия Владимировича «Ядерный магнитный резонанс в сверхпроводящих оксидных соединениях с лестничной и перовскитоподобной структурами» по актуальности темы исследования, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов, обоснованности выводов и положений, полностью удовлетворяет требованиям ВАК к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук (п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), а ее автор, Пискунов Юрий Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Доктор химических наук,  
главный научный сотрудник, ученый секретарь  
Института химии твердого тела УрО РАН

Т.А. Денисова

«20» января 2020 г.

Почтовый адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91  
тел. +7 343 374-48-45,  
E-mail: [secretary@ihim.uran.ru](mailto:secretary@ihim.uran.ru)

Подпись Денисовой Т.А. заверяю.  
Ведущий специалист по кадрам Института химии  
твердого тела УрО РАН

Левина С.В.

Сотзаво.и ознакомлен 21.01.2020 ✓  
- / Пискунов Ю. В. /



Сведения об официальном оппоненте

**ФИО:** Денисова Татьяна Александровна

**Ученая степень, звание:** доктор химических наук, специальность 02.00.04 – Физическая химия

**Полное наименование организации:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

**Должность:** главный научный сотрудник, ученый секретарь ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения РАН

**Почтовый адрес:** 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

**Тел.:** +7 (343) 374-48-45

**E-mail:** [secretary@ihim.uran.ru](mailto:secretary@ihim.uran.ru)

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация

1. Coexistence of three types of sodium motion in double molybdate  $\text{Na}_9\text{Sc}(\text{MoO}_4)_6$ :  $^{23}\text{Na}$  and  $^{45}\text{Sc}$  NMR data and ab initio calculations / A. L. Buzlukov, I. Yu. Arapova, Y. V. Baklanova, N. I. Medvedeva, T. A. Denisova, A.A. Savina, B.I. Lazoryak, E.G. Khaikina, M. Bardet // *Phys.Chem.Chem.Phys.* – 2020. – V. 22. – P. 144–154.
2. Mechanism of Sodium-Ion Diffusion in Alluaudite-Type  $\text{Na}_5\text{Sc}(\text{MoO}_4)_4$  from NMR Experiment and Ab Initio Calculations / N.I. Medvedeva, A.L. Buzlukov, A.V. Skachkov, A.A. Savina, V.A. Morozov, Ya.V. Baklanova, I.E. Animitsa, E.G. Khaikina, T.A. Denisova, S.F. Solodovnikov // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2019. – V. 123. – P. 4729–4738.
3. Impurity centers and electronic band structure of lithium-doped cadmium oxide / V.P. Zhukov, V.N. Krasil'nikov, A.P. Tyutyunnik, T.V. Dyachkova, N.A. Zhuravlev, A.V. Skachkov, T.A. Denisova, I.R. Shein // *Ceramics International.* – 2018. – V. 44. – P. 17313–17318.
4. Coexistence of Two Types of Lithium Motion in Monoclinic  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$ :  $^{6,7}\text{Li}$  NMR and Ab Initio Calculation Results / A. L. Buzlukov, I. Yu. Arapova, Y. V. Baklanova, N. I. Medvedeva, T. A. Denisova, S. V. Verkhovskii // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2016. – V. 120. – P. 23911–23921.
5. Электронная структура и квадрупольные взаимодействия в тройных молибдатах  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $M = \text{Cs}, \text{Rb}$  / В. А. Селезнев, Н. И. Медведева, Т. А. Денисова, Р. Д. Невмывако, А. Л. Бузлуков, Ю. М. Кадырова, С. Ф. Солодовников // *Журнал структурной химии.* – 2016. – Т. 57. – С. 292–297.
6. Ядерный магнитный резонанс в тройных молибдатах  $\text{Li}_2\text{M}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $M = \text{Rb}, \text{Cs}$  / Р. Д. Невмывако, Н. А. Журавлев, Т. А. Денисова, Ю. М. Кадырова, К. Н. Михалев, Е. Г. Хайкина, С. Ф. Солодовников // *Известия российской академии наук. Серия физическая.* – 2014. – Т. 78. – С. 403–405.

Ученый секретарь Института  
химии твердого тела УрО РАН  
доктор химических наук

Денисова Т.А.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Ф004.003.01. Шарипов Т.Б.