

ОТЗЫВ

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

В диссертационной работе Пискунова представлены исследования электронной структуры и низкочастотной спиновой динамики в сверхпроводящих соединениях $(\text{La,Sr})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ методами ядерного магнитного резонанса. Тема исследований, безусловно, является **актуальной**. Соединения $(\text{La,Sr})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ привлекли большое внимание исследователей в связи с проблемой понимания электронного строения оксидных высокотемпературных сверхпроводников. Кроме того, они и сами по себе достаточно уникальны и интересны. В отличие от плоскостных сверхпроводящих купратов типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, в качестве основных базисных структур в $(\text{La,Sr})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ выступают квазиодномерные лестничные фрагменты. Для них проще провести моделирование зонного строения с учетом эффектов сильных электронных корреляций и тем самым способствовать прогрессу в понимании электронного строения и механизма сверхпроводимости слоистых купратов. 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.

В первой главе приведен краткий литературный обзор электрических и магнитных свойств соединений с медь-кислородными лестницами. На современном этапе исследований в спектрах возбуждений различают две энергетических щели. Одна из них (спиновая щель) в спектре спиновых возбуждений на волновом векторе $\mathbf{q} = \pi$, а другая в спектре квазичастичных возбуждений. Первая из них получала название триплонной. Даны также пояснения по происхождению второй щели, которая называется квазичастичной. Последняя связывается с энергией образования синглетно-коррелированных пар допированных дырок, которые имеют тенденцию локализоваться на соседних ступеньках (рангах) лестничных структур. Описаны результаты имеющихся исследований сверхпроводимости, индуцированной высоким гидростатическим давлением. Приведены графики температурного хода удельного сопротивления при различных давлениях.

Во второй главе приводится краткий обзор известных результатов исследования соединений $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$. Отмечаются трудности теории Бардина-Купера-Шриффера с учетом усовершенствований Элиашберга в объяснении сверхпроводимости этих соединений. Обсуждаются различные варианты учета сильных электронных корреляций: модель Райса-Снеддона, сценарий с параметром Хаббарда $U < 0$, биполярная модель Александрова и Раннингера и др. Формулируется ключевая проблема, решение которой может помочь пониманию природы сверхпроводимости в этих соединениях. По мнению диссертанта, она связана с недостаточностью надежных экспериментальных данных о наличии или отсутствии смещенной валентности ионов висмута в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и сурьмы в $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$.

В третьей главе описаны методы выращивания оксидов с лестничными структурами, пояснена методика обогащения изотопами кислорода ^{17}O . Приведены результаты измерений диссертантом температур перехода в

сверхпроводящее состояние в соединениях $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($T_c = 6.4$ К под давлением 36 кбар) и $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (x в интервале 0.15 - 0.33 при атмосферном давлении). Приведена и описана блок-схема модернизированного диссертантом двухканального спектрометра ЯМР, позволяющего проводить одновременную регистрацию сигналов от двух типов ядер. Описана методика проведения ЯМР-исследований под высоким давлением на сконструированном диссертантом оборудовании, которая позволила диссертанту проводить ЯМР-исследования при давления до $P = 36$ кбар. Пояснен метод измерения времен релаксации ядер.

В четвертой главе приведены результаты оригинальных ЯМР-исследований сверхпроводящих спин-лестничных оксидов $(\text{La}, \text{Sr})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. В интервале температур от гелиевых до $T = 350$ К получены температурные зависимости сдвигов линий ЯМР ядер ^{63}Cu в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при атмосферном и различных гидростатических давлениях. Установлены зависимости спиновой щели $\Delta_s(x)$ в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при атмосферном и гидростатическом $P = 32$ кбар давлениях.

Проведены измерения сдвигов линии ЯМР образцов $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ с $x = 0$ и $x = 12$, обогащенных изотопом кислорода ^{17}O .

Для получения информации о распределении допированных дырок по позициям меди и кислорода проведены измерения градиентов электрических полей на ядрах ^{63}Cu и ^{17}O в интервале температур от гелиевых до 300 К и при различных давлениях. Полученные данные свидетельствуют о том, что концентрация дырок, распределённых по позициям кислорода, возрастает как при увеличении содержания кальция, так и при повышении температуры и давления. Построены графики этих зависимостей. Вывод о наличии спиновой щели, полученный в результате измерений сдвигов линией ЯМР, подтвержден исследованиями температурных зависимостей времен спин-решеточной

релаксации магнитных моментов ядер меди и кислорода, расположенных в лестничных слоях соединений $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 0, 2, 5, 8, 9$) и $\text{La}_5\text{Ca}_9\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Эксперименты проведены при различных давлениях: $P = 1$ бар, 30 кбар и при 32 кбар, а для соединения $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ при $P = 1$ бар и 36 кбар. Получены температурные зависимости $^{17}\text{T}_1^{-1}$ кислорода на позициях O1 и O2 в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 0, 12$) при $P = 1$ бар и 32 кбар.

Детально исследованы также температурные и барические зависимости времен спин-спиновой релаксации. Они позволили диссертанту получить новую информацию о низкочастотной динамике спинов меди и кислорода. Обнаружено, что в температурных зависимостях обоих типов ядер имеется четко выраженный пик, свидетельствующий о флуктуациях градиентов электрических полей. Эти флуктуации интерпретируются как результат перескоков дырок с одного узла решетки на другой. Определены энергии активации и времена корреляции. Доказано, что приложенное гидростатическое давление существенно увеличивает подвижность дырок в лестничных структурах. Установлены зависимости нормированных значений спиновой щели от концентрации носителей в лестничном слое. Обнаружена линейная зависимость остаточного Кюри-подобного сдвига линии ЯМР меди при низких температурах ($T = 10$ К) от концентрации квазичастиц.

В пятой главе диссертации представлены результаты исследований металлооксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$. Для исследования структурных неоднородностей в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ использовались ядра изотопов $^{135,137}\text{Ba}$. Полученный спектр ЯМР полностью расшифрован с помощью программы Simul, разработанной в Институте физики металлов с участием диссертанта. Найдено, что экспериментальный спектр может быть просимулирован не менее чем двумя линиями с разными параметрами асимметрии градиента электрического поля. Установлено, что в образце имеются два типа октаэдров,

которые имеют различные вращательные искажения. Небольшие локальные повороты около оси [100] соответствуют линии с параметром асимметрии 1, а вторая линия с параметром асимметрии 0 соответствует локальным вращениям октаэдра вокруг оси [110]. Затем была исследована динамика вращательных движений октаэдров путем измерений времён спин-решёточной релаксации. Оказалось, что активационные вращательные движения начинаются уже при низких температурах.

Кроме ядер бария в качестве зондов использовались ядерные спины свинца и кислорода. Обнаружено, что спектр ^{207}Pb в $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ перестраивается по мере изменения от индекса $x = 0.0$ к $x = 0.09, 0.12$. Этот факт свидетельствует о том, что примесные центры Bi являются источником спиновой и электронной плотности, которая передается на соседние ядра свинца. Этот вывод подтвержден экспериментами по ЯМР ядер ^{17}O и методом двойного резонанса спинового эха (ДРСЭ). Дополнительная информация о повышенной спиновой плотности вблизи позиций Bi получена в результате исследований спин-спиновых взаимодействий ядер свинца. В результате аналогичных исследований соединения $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ установлено, что при частичном замещении свинца сурьмой в образце формируется повышенная электронная плотность неспаренных электронов вблизи атомов сурьмы.

Общий важный вывод пятой главы – в соединениях $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$, по мере их допирования ионами висмута или сурьмы, формируется повышенная спиновая плотность вокруг позиций $\text{Bi}(\text{Sb})$. Переход металл – сверхпроводник обусловлен перекрыванием этих областей с повышенной электронной плотностью.

Замечания по диссертационной работе

1) В автореферате перед формулой (1) дана ссылка на работу [7]. Однако в указанной работе приведено только первое слагаемое формулы (1). В

диссертации перед этой формулой (она имеет номер (4.11)) нет ссылки. При первом чтении, это затрудняет понимание того почему было выбрано такое выражение для фитирования экспериментальных данных. Обоснование использования формулы (4.11) становится понятным лишь через несколько параграфов, когда почти до самого конца дочитаешь главу 4.

2) Замечание по стилю изложения. Редко, но имеются жаргонные выражения. рис. 1.8 на стр. 24 подписан как “Zhang Rice”. В подписи к рис. 5.4 на стр. 183 ”квадрупольные частоты позиций Ba”.

Как видно мои замечания не умоляют достоинство проведенных Пискуновым Ю.В. исследований и справедливости его выводов.

Подводя итог проведенному рассмотрению диссертации Пискунова Ю. В. можно с полным основанием утверждать, что она **является крупным вкладом в физику сверхпроводящих оксидных соединений с лестничной и перовскитоподобной структурами. Важным вкладом с технику ЯМР является создание аппаратуры для исследований под высокими давлениями и создание двухканального спектрометра ЯМР, позволяющего проводить одновременную регистрацию сигналов от двух типов ядер. Достоверность результатов и обоснованность выводов** обеспечена надежной аттестацией образцов, использованием широко апробированных методов ЯМР, высокой квалификацией диссертанта. Работа выполнена в прекрасном научном коллективе в контакте с известными лабораториями мира. **Практическая значимость полученных результатов** также не вызывает сомнений. Результаты, представленные в диссертации носят фундаментальный характер, они существенно дополнили существующие представления об электронном строении соединений $(\text{La,Sr})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$. В процессе работы усовершенствована аппаратура для исследования ЯМР под высоким давлением, реализован двухчастотный режим работы импульсного

спектрометра ЯМР. Оригинальные разработки диссертанта могут быть включены в спецкурсы по методам ЯМР в конденсированных средах. Автореферат соответствует содержанию диссертации. Результаты работы опубликованы в престижных журналах.

Считаю, что диссертация Пискунова Ю.В. «Ядерный магнитный резонанс в сверхпроводящих оксидных соединениях с лестничной и перовскитоподобной структурами» полностью удовлетворяет всем требованиям к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Пискунов Юрий Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Главный научный сотрудник

Института физики КПФУ

доктор физ.-мат. наук, профессор

М. В. Еремин

«19» 12 2019 г.

Почтовый адрес: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

Тел.: (843)2337116

E-mail: meremin@kpfu.ru

Подпись М.В. Еремина заверяю.

Ученый секретарь Института физики КПФУ

д.ф.-м.н., профессор

Ю. Н. Прошин

подпись Прошина

спец. по ЯМР

*С отзывом ознакомлен
27.12.2019*

{Пискунов Ю.В.}

Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Еремин Михаил Васильевич

Ученая степень, звание: доктор физико-математических наук, специальность 01.04.02 – Теоретическая физика

Полное наименование организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет".

Должность: Главный научный сотрудник, профессор кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета

Почтовый адрес: 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18

Тел.: +7 (843) 2337116

E-mail: meremin@kpfu.ru

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация

1. К теории дисперсии плазмонов в электронно-допированных купратах/ М.В. Еремин, Д.С. Кочергин // *Письма в ЖЭТФ*. – 2018. – Т. 108. – С. 119-123.
2. О зависимости сверхпроводящей щели от волнового вектора в $\text{Pr}_{0.89}\text{LaCe}_{0.11}\text{CuO}_4$ / М.В. Еремин, Д.С. Кочергин, М.А. Малахов // *Письма в ЖЭТФ*. – 2018. – Вып. 12. – С. 810 – 814.
3. Квазичастичные операторы для купратных высокотемпературных сверхпроводников / М.В. Еремин // *Письма в ЖЭТФ*. – 2017. – Т. 105. – С. 322-326.
4. О дисперсии сверхпроводящей щели в дырочно-допированных купратах / М.В. Еремин, М.А. Малахов // *Письма в ЖЭТФ*. – 2017. – Вып. 11. – С. 680 – 684.
5. О коллективных спиновых возбуждениях в купратных ВТСП с электронным допированием/ М. В. Еремин, М. А. Малахов// *Письма в ЖЭТФ*. – 2016. – Т. 104. – С. 13-17.
6. Spin response in HTSC cuprates: Generalized RPA approach with projection operators method / M.V. Eremin, I.M. Shigapov, I.M. Eremin // *Magnetic Resonance in Solids*. – 2014. – V.16, Is.16. – P. 1 - 21.

Ученый секретарь Института физики

КПФУ д.ф.-м.н., профессор

Ю. Н. Прошин

подпись Прошина
спец. по УИРР №
19.12.2019