

ОТЗЫВ

о диссертации 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 исследования методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) особенностей электронной структуры и низкочастотной спиновой динамики в сверхпроводящих оксидных соединениях $(\text{Sr},\text{La})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$.

Актуальность исследования оксидных соединений $(\text{Sr},\text{La})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ обусловлена, прежде всего, надеждой на использование этих соединений в качестве своеобразных мостиков способных помочь подобраться к решению проблемы высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в 2D купратах.

Соединение $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (т.н. спиновая лестница) также как и ВТСП-купраты имеет в структуре медно-кислородные плоскости, в которых реализуется сверхпроводимость. В обоих материалах при определенных условиях имеют место зависящие от зарядового допирования и внешних воздействий (давление, магнитное поле) переходы металл – изолятор, антиферромагнитное (АФ) упорядочение, состояние ВЗП. Спиновая лестница Ca_x , так же как и самый известный ВТСП-купрат $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6(7)}$, имеет дырочный резервуар в виде цепочек, который поставляет носители в проводящие плоскости, кроме того их объединяет наличие энергетической щели в спектре спиновых возбуждений. Однако, кроме сходств, имеются очень важные отличия. Спин-лестничная система $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ – это квазиодномерный объект, что делает их естественными модельными объектами при переходе к анализу электронного строения 2D ВТСП-купратов. С другой стороны, сверхпроводимость в $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, в отличие от ВТСП-купратов, возникает только при высоком гидростатическом давлении. Вопрос о причинах этого также ждет своего ответа.

В сверхпроводниках $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$ так же, имеются сходства с ВТСП-купратами. Прежде всего, общим у обеих систем является наличие перовскитоподобной структуры, характеризуемой присутствием в решетке октаэдров BO_6 ($\text{B} = \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Sb}, \text{Cu}$) или их остатков в виде пирамид CuO_5 или квадратов CuO_4 (в ВТСП-купратах). Поэтому ряд особенностей фазовых диаграмм, характерные для перовскитных структур, имеют место для обоих типов сверхпроводников. Однако системы ВРВО/ВРСО немагнитны, что наряду с близкой к кубической решеткой и отсутствием резервуара носителей заряда вне BO_6 -октаэдров делает их более простыми для анализа объектами, чем ВТСП-купраты.

Все, перечисленное выше, определяло **актуальность исследований** на начальном этапе работы над диссертацией. Следует также отметить, что в настоящее время наблюдается всплеск интереса к проблематике, связанной именно с перовскитными структурами АВОЗ и направленной на поиски ответа на актуальный фундаментальный вопрос о происхождении сверхпроводимости в системах с малым числом носителей тока.

Структура диссертации. Диссертационная работа Ю. В. Пискунова 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 приведен краткий обзор состояния исследований по теме диссертационной работы, раскрывающий ее актуальность, сформулированы цели и задачи работы, показаны ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, перечислены методы исследования, показана степень достоверности и апробация результатов, а также отмечен личный вклад автора.

В первой главе приводится краткий литературный обзор кристаллических, электронных и магнитных свойств различных спиновых лестниц. Рассматриваются как экспериментальные факты, так и теоретические представления, касающиеся природы основного состояния этих низкоразмерных соединений в зависимости от катионного легирования и внешнего давления.

Во второй главе дан краткий обзор результатов основных экспериментальных и теоретических исследований, посвященных особенностям кристаллической структуры и электронного строения оксидов $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ и $\text{BaPb}_{1-y}\text{Sb}_y\text{O}_3$. Освещены проблемы, возникшие при определении кристаллической структуры этих оксидов в рентгеноструктурных и нейтронографических исследованиях. Приведены данные измерений параметров, характеризующих электронную структуру металлооксидов ВРВО в различных участках их фазовой диаграммы, таких как плотность состояний на уровне Ферми, плотность носителей заряда, величина сверхпроводящей энергетической щели.

В третьей главе приведены сведения о синтезе, обогащении изотопом кислорода ^{17}O и аттестации образцов, использованных в настоящей работе. Описаны способ реализации двухчастотного режима работы импульсного спектрометра ЯМР и особенности получения высокого гидростатического давления в камере высокого давления типа цилиндр – поршень.

В четвертой главе представлены результаты исследования особенностей зарядовых и спиновых состояний в оксидных сверхпроводниках с лестничной структурой в зависимости от температуры, катионного легирования и внешнего гидростатического давления.

В пятой главе представлены результаты исследования распределения зарядовой и спиновой плотности, а также структурных искажений в металлооксидах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$ (ВРВО/ВПСО) в зависимости от температуры и катионного замещения.

В каждой главе диссертации указаны работы, в которых опубликованы результаты исследования, и дано достаточно подробное заключение. В конце диссертации сформулированы общие выводы, которые отражают наиболее важные результаты работы в целом.

Научная новизна.

Методами ЯМР, включая двойной ядерно-ядерный магнитный резонанс и ЯМР под рекордно высокими гидростатическими давлениями вплоть до $P = 36$ кбар, получены новые данные об особенностях зарядовых и спиновых состояний в оксидных сверхпроводниках с лестничной и перовскитоподобной кристаллическими структурами. Экспериментально установлено наличие в спин-лестничной системе $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ кроме триплонных спиновых возбуждений, также квазичастичных возбуждений, обладающих щелью Δ_{qr} . Выяснена роль внешнего давления и катионного замещения в формировании сверхпроводящего состояния в оксидах $(\text{Sr},\text{La})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$. Установлена зависимость перераспределения носителей заряда внутри купрата $(\text{Sr},\text{La})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ от температуры, содержания кальция и давления. Выяснено, что в сверхпроводящем спин-лестничном соединении $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ существуют пространственные области, в которых высокая спиновая плотность сосуществует с высокой зарядовой плотностью. На основе полученных экспериментальных данных высказаны предположения о характере механизма фазового перехода металл – сверхпроводник – полупроводник в перовскитах $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$. Развито направление экспериментальных исследований оксидных систем методом двойного резонанса спинового эхо с использованием ядер кислорода ^{17}O .

Научная и практическая значимость работы.

Результаты, представленные в диссертационной работе, носят фундаментальный характер, они дополняют и развивают современные представления о низкоразмерных купратах, содержащих цепочки спинов $S = 1/2$, вносят вклад в понимание процессов формирования сверхпроводящего состояния в оксидах $(\text{Sr},\text{La})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$. Они могут быть использованы при построении микроскопических моделей, описывающих природу сверхпроводимости в ВТСП-купратах и в веществах с выраженной зарядовой и спиновой неоднородностью. В ходе исследований выяснена роль высокого давления в формировании сверхпроводимости и возникновении фазовых переходов диэлектрик – металл в спин-лестничных купратах.

Кроме того, вся совокупность экспериментов, в ходе которых были получены оригинальные результаты, включенные в диссертацию, представляет собой пример высококлассного применения известных и разработки новых возможностей методики ЯМР для исследования ВТСП материалов. В частности, в диссертационной работе получило дальнейшее развитие направление ЯМР-исследований под предельно высокими для существующих на сегодняшний день сверхпрочных материалов гидростатическими давлениями. Реализован двухчастотный режим работы импульсного спектрометра ЯМР, делающий возможным выполнять исследования с применением метода двойного ядерно-ядерного магнитного резонанса. Данные методики позволяют значительно увеличить объем извлекаемой информации о кристаллической и электронной структуре твердых тел и могут быть использованы при исследовании самых разнообразных веществ.

Достоверность полученных результатов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается надежной аттестацией образцов, применением широко апробированных методов записи спектров ЯМР и измерения параметров магнитной релаксации, последующим воспроизведением в ведущих

лабораториях мира. Выводы диссертации основаны на адекватном использовании экспериментальных данных, надежных теоретических моделей.

Публикации и апробация результатов.

Основные результаты работы изложены в 20 статьях в авторитетных международных и российских изданиях, включенных ВАК в Перечень ведущих рецензируемых журналов. Они активно цитируются зарубежными и российскими учеными.

Кроме того полученные в диссертации материалы и выводы обсуждались на многочисленных международных и российских конференциях, совещаниях и симпозиумах.

Автореферат правильно и подробно отражает содержание диссертации.

Оценивая диссертацию в целом, следует отметить, что она заслуживает высокой оценки. Полученные в ней результаты весьма интересны и полезны. Сделанные на их основе выводы являются весомым вкладом в понимание физических свойств исследованных материалов. Они хорошо аргументированы и весьма ясно изложены.

Замечания по диссертационной работе. Оставим в стороне мелкие недочеты, касающиеся не указанных интервалов ошибок в ряде рисунков, и сосредоточимся на основном и, пожалуй, единственном замечании. Оно состоит в следующем. Поскольку основные результаты диссертации были опубликованы более пяти лет назад, то было бы весьма полезно в обзорной части или же в заключении обсудить недавний прогресс, достигнутый в этой области и лежащий в русле экспериментальных наблюдений диссертанта. Я имею в виду интересные результаты, связанные с исследованиями перовскитов группы ABO_3 с малым числом носителей тока, в которых в последние годы различными исследователями были наблюдаемы: зарядовые страйпы в сверхпроводящем $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ (P. Giraldo-Gallo et al., Nat. Comm, vol.6, Article number: 8231 (2015)), зафиксирован порог подвижности допированных носителей в $SrTiO_3$ (Spinelli, A. et al, Phys. Rev. B 81, 155110 (2010)). Кроме того, были сформулированы новые взгляды на механизм сверхпроводимости. В частности, появились весомые аргументы в пользу того, что для отдельных соединений группы ABO_3 теория БКШ в ее стандартном виде не работает, так как их энергия Ферми не превышает температуру Дебая, что нарушает основной постулат этой теории. К настоящему времени предложены два альтернативных механизма сверхпроводимости в таких соединениях: косвенное взаимодействие через плазмоны (Jonathan Ruhman and Patrick A. Lee, Phys. Rev. B 94, 224515 (2016)) или через локализованные вблизи допантов или дефектов фононы (Lev P. Gor'kov, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, volume 30, 845 (2017)). Заметим, что почти все упомянутые выше факты в той или иной степени связаны с проявлением неоднородностей электронных распределений.

Обсуждение этих и других подобных результатов было бы весьма кстати и могло бы стать дополнительным свидетельством правильности и своевременности выбора задач для исследований, представленных в диссертации. Кроме того, оно облегчило бы ее использование в качестве современного введения в проблематику описанных в ней исследований при подготовке соответствующих лекционных курсов.

Однако, сделанное замечание не сказывается на **общей высокой оценке** диссертации Ю.В. Пискунова. Она представляет собой пример «высшего пилотажа» в области ЯМР исследований конденсированных сред характерного для всемирно известной уральской научной группы, представителем которой является диссертант. Сформулированные в работе важные выводы о характере неоднородных состояний сверхпроводящих оксидов с лестничной и перовскитоподобной структурами стали важными элементами нынешних представлений о физических свойствах этих материалов. Решающим моментом, обеспечившим получение этих уникальных результатов, было создание аппаратуры для исследований под высокими давлениями и создание двухканального спектрометра ЯМР, позволяющего проводить одновременную регистрацию сигналов от двух типов ядер. Можно констатировать, что в ходе работы над диссертацией **развито направление** экспериментальных исследований оксидных систем методом двойного резонанса спинового эхо с использованием ядер кислорода ^{17}O .

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

Ведущий научный сотрудник
КФТИ РАН им. Е.К. Завойского,
Доктор физ.-мат. наук, профессор

Г. Б. Тейтельбаум

«17» января 2020 г.

Почтовый адрес: 420029, Казань, ул. Сибирский тракт, д 10/7
Телефон: +7-843-272-11-54
E-mail: teitelbaum@kfti.knc.ru

Подпись Г.Б. Тейтельбаума заверяю.

Главный ученый секретарь ФИЦ КазНЦ РАН,
к.х.н.

С.А. Зиганшина
«17» января 2020 г.

Подпись <u>Зиганшина С.А.</u>
ЗАВЕРЯЮ
НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА ПРОТОКОЛА И ДЕЛОПРОИЗВОДСТВА <u>Маханько В.М.</u>
« <u>17</u> » <u>01</u> <u>2020</u> г.

С отзвом ознакомлен
23.01.2020

| Пискунов Ю.В. |

Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Тейтельбаум Григорий Бенционович.

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

Полное наименование организации: Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского - обособленное структурное подразделение Федерального бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Должность: Ведущий научный сотрудник

Почтовый адрес: 420029, Казань, ул. Сибирский тракт, д 10/7

Телефон: +7-843-272-11-54

E-mail: teitelbaum@kfti.knc.ru

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация:

1. To the intrinsic magnetism of the $\text{Bi}_{1.08}\text{Sn}_{0.02}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$ topological insulator / V. Sakhin, E. Kukovitsky, A. Kiiamov, R. Khasanov, Yu. Talanov, G. Teitel'baum // *Письма в ЖЭТФ*. – 2019. – Vol.109, №7. – P.479 – 480.
2. Local Magnetic Moments in the Topological Insulators / V. Sakhin, E. Kukovitskii, N. Garifyanov, R. Khasanov, Yu. Talanov, G. Teitel'baum // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – V.459. – P. 290-294.
3. On the Origin of a Small Hole Pocket in the Fermi Surface of Underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}(y)$ / L.P. Gor'kov, G.B. Teitel'baum // *Journal of superconductivity and novel magnetism*. – 2017. – V. 31. – P. 657-661.
4. Phenomenological View at the Two-Component Physics of Cuprates / G.B. Teitel'baum // *Письма в ЖЭТФ*. – 2017. – Т. 106. – С. 191–192.
5. Inhomogeneous state of the Bi_2Te_3 doped with Manganese / V.O. Sakhin, E.F. Kukovitskii, N.N. Garif'yanov, Yu.I. Talanov, G.B. Teitel'baum // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2017. – V.30, №1. – P.63-67.
6. Magnetic Resonance Study of the Bi_2Te_3 Doped with Manganese / Yu.I. Talanov, V.O. Sakhin, E.F. Kukovitskii, N.N. Garif'yanov, G.B. Teitel'baum // *Applied Magnetic Resonance*. – 2017. – V.48, №2. – P.143-154.
7. Two-component energy spectrum of cuprates in the pseudogap phase and its evolution with temperature and at charge ordering / L.P. Gor'kov, G.B. Teitel'baum, // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 5: 8524. – P. 1–6.
8. Two regimes in conductivity and the Hall coefficient of underdoped cuprates in strong magnetic fields / L.P. Gor'kov, G.B. Teitel'baum // *Journal of Physics-Condensed Matter*. – 2014. – V. 26. – P. 042202(6).
9. ESR of coupled spin-1/2 chains in copper pyrazine dinitrate: unveiling geometrical frustration / A.A. Validov, M. Ozerov, J. Wosnitza, S.A. Zvyagin, M.M. Turnbull, C.P. Landee, G.B. Teitel'baum // *Journal of Physics-Condensed Matter*. – 2014. – V. 26. – P. 026003(5).

Зам. Директора ФИЦ КазНЦ РАН,
доктор физ.-мат. наук, профессор РАН

А.А. Калачев
« 17 » января 2020 г.

Подпись <i>Калачев А.А.</i>
ЗАВЕРЯЮ
НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА ПРОТОКОЛА И ДЕЛОПРОИЗВОДСТВА <i>Шоханов Р.Р.</i>
« 17 » 01 20 дог.