

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 004.003.01  
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО  
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТА ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ  
ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК (ИФМ УрО РАН) МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ  
СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 07.02.2020, № 1

О присуждении Пискунову Юрию Владимировичу, гражданину России, ученой степени доктора физико-математических наук.

Диссертация «Ядерный магнитный резонанс в сверхпроводящих оксидных соединениях с лестничной и перовскитоподобной структурами» по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния принята к защите 07.10.2019, протокол № 12, диссертационным советом Д004.003.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской Академии наук (ИФМ УрО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 620108, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18, приказы Минобрнауки РФ № 714/нк от 02.11.2012 и № 188/нк от 26.02.2015.

Соискатель Пискунов Юрий Владимирович, 1971 года рождения, в 1993 году окончил «Уральский ордена Трудового Красного Знамени политехнический институт им. С.М. Кирова». Решением Государственной экзаменационной комиссии присвоена квалификация «инженер-физик» по специальности «экспериментальная ядерная физика». Пискунов Ю.В. в 1997 году защитил диссертацию по теме «Спиновая восприимчивость и распределение заряда в неэквивалентных медь-кислородных плоскостях сверхпроводника  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10-\delta}$ », и решением диссертационного совета Института физики металлов УрО РАН от 13 июня 1997 г. ему присуждена

степень кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

В период подготовки докторской диссертации соискатель Пискунов Юрий Владимирович работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н.Михеева УрО РАН в лаборатории кинетических явлений, в должности старшего научного сотрудника.

Диссертация выполнена в лаборатории кинетических явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н.Михеева Уральского отделения Российской академии наук.

Научный консультант – доктор физико-математических наук Михалев Константин Николаевич является главным научным сотрудником, заведующим лаборатории кинетических явлений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

- Еремин Михаил Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета, г. Казань;
- Тейтельбаум Григорий Бенционович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории проблем сверхпроводимости и спинтроники Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского, г. Казань;
- Денисова Татьяна Александровна, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского Института химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

дали положительные отзывы о диссертации Ю.В. Пискунова.

Ведущая организация «Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения РАН» в своем положительном заключении, подписанном Титовой Светланой Геннадьевной, доктором физико-математических наук, главным научным сотрудником лаборатории статики и кинетики процессов и Митрофановым Валентином Яковлевичем, доктором физико-математических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории статики и кинетики процессов Института металлургии УрО РАН указала, что «диссертация Пискунова Юрия Владимировича «Ядерный магнитный резонанс в сверхпроводящих оксидных соединениях с лестничной и перовскитоподобной структурами» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой получены новые результаты. По актуальности темы исследования, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов, обоснованности выводов и положений, представленная диссертационная работа соответствует требованиям пункта 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Пискунов Юрий Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 - Физика конденсированного состояния».

Соискатель имеет 49 опубликованных в рецензируемых научных изданиях и индексируемых системой цитирования Web of Science, в том числе по теме диссертации 20 работ. Общий объем научных изданий 40 печатных листов.

В диссертационной работе развито направление экспериментальных исследований оксидных систем методом двойного резонанса спинового эха с использованием ядер кислорода  $^{17}\text{O}$ . Результаты, представленные в диссертационной работе, носят фундаментальный характер, 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  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$  и могут быть использованы при построении микроскопических моделей, описывающих природу сверхпроводимости в ВТСП-купратах и в веществах с выраженной зарядовой и спиновой неоднородностью.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1.  $(\text{Sr}/\text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  spin ladders studied by NMR under pressure / Y. Piskunov, D. Jerome, P. Auban-Senzier, P. Wzietek, C. Bourbonnais, U. Ammerhal, G. Dhahlenne, A. Revcolevschi // *Eur. Phys. J. B.* – 2001. – V.24. – P. 443-456.
2. Spin excitations in the  $(\text{Sr},\text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  family of spin ladders:  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR studies under pressure / Y. Piskunov, D. Jerome, P. Auban-Senzier, P. Wzietek, A. Yakubovsky // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V.69, №1. – P.014510(12).
3. Hole redistribution in  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ( $x=0,12$ ) spin ladder compounds:  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR studies under pressure / Y. Piskunov, D. Jerome, P. Auban-Senzier, P. Wzietek, A. Yakubovsky // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V.72, №6. – P. 064512(8).
4. Неоднородное состояние электронной системы в сверхпроводящем купрате  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ :  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{17}\text{O}$  ЯМР исследование / Ю.В. Пискунов, В.В. Оглобличев, С.В. Верховский // *Письма в ЖЭТФ.* – 2007. – Т.86, №11. – P. 850-855.
5.  $^{17}\text{O}$  NMR study of the triangular lattice antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$  / V.V. Ogloblichev, A.G. Smolnikov, A.F. Sadykov, Y.V. Piskunov, A.P. Gerashenko, Y. Furukawa, K. Kumagai, A.Yu. Yakubovsky, K.N. Mikhalev, S.N. Barilo, S.V. Shiryaev, A.S. Belozеров // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2018. – V.458. – P. 1-9.
6. Local distortions of the  $\text{BiO}$  - octaedr sublattice of  $\text{BaPb}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_3$  as seen by  $^{137}\text{Ba}$  NMR/NQR K. Kumagai, Yu.V. Piskunov, A.Yu. Yakubovskii, S.V. Verkhovskii, A.P. Gerashenko, Yu.I. Zhdanov, K.N. Mikhalev, I.V. Sagaradze, Eu.Yu Medvedev, S.M. Cheshnitskii, R.N. Pletnev // *Physica C.* – 1997. – V.274. – P. 209-220.
7.  $^{207}\text{Pb}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR study of the electron density distribution in the metallic phase of  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  / Y. Piskunov, A. Gerashenko, A. Pogudin, A. Ananyev, K. Mikhalev, K. Okulova, S. Verkhovskii, A. Yakubovsky, A. Trokiner // *Physical Review B.* – 2002. – V.65, №13. – P. 134518(8).
8. Сдвиг Найта в сверхпроводящих оксидах  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  ( $x < 0.35$ ) / В.В. Оглобличев, А.В. Погудин, Ю.В. Пискунов, С.В. Верховский, А.Ю. Якубовский, А. Трокинер // *Письма в ЖЭТФ.* – 2005. – Т.82, №2. – С. 86 – 90.
9. Распределение электронной плотности в сверхпроводящих оксидах  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ : исследование методами двойного ядерного магнитного резонанса / Ю.В. Пискунов, В.В. Оглобличев, И.Ю. Арапова, А.Ф. Садыков, А.П. Геращенко, С.В. Верховский // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* – 2011. – Т.140, №5. – С. 951-960.

На автореферат диссертации поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные. В них отмечается актуальность темы диссертационной работы, научная новизна полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость. Отзывы без замечаний поступили от: Матухина Вадима Леонидовича, доктора физико-математических наук, профессора кафедры физики Казанского государственного энергетического университета, г. Казань, Лапиной Ольги Борисовны, доктора химических наук, ведущего научного сотрудника, руководителя группы ЯМР спектроскопии в твердом теле ФГБУН Федерального исследовательского центра Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Мазуренко Владимира Гавриловича, доктора физико-математических наук, профессора «Кафедры теоретической физики и прикладной математики» ФГАОУ ВО УрФУ, г. Екатеринбург.

Замечания и вопросы содержатся в следующих отзывах:

От Балаева Дмитрия Александровича, доктора физико-математических наук, директора обособленного подразделения Институт физики им. Л.В. Киренского, Федерального Исследовательского Центра Красноярский Научный Центр Сибирского отделения РАН.

Замечания:

1. Действительно, большим достижением работы является рекордное для ЯМР-измерений гидростатическое давление 36 кбар. И в Выводах, а также в Положениях, выносимых на защиту, это очевидное достижение лучше было бы объединить с другим выводом, имеющим отношение к эксперименту (например, вывод №3, а не №1).
2. Сверхпроводники  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ,  $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$  проявляют ряд свойств, не присущих ни «классическим» БКШ-сверхпроводникам, ни высокотемпературным сверхпроводникам. В них наблюдаются явления типа возвратной сверхпроводимости при изменении внешнего поля, транспортного тока и температуры. Иными словами, есть диапазон указанных параметров, в котором сверхпроводимость сильно подавляется (например, с ростом внешнего магнитного поля), а затем система вновь ведет себя как «вполне обычный» сверхпроводник. Такое поведение было впервые обнаружено и объяснено сотрудниками ФИАН (ЖЭТФ 106, 684 (1990)), (Письма ЖЭТФ 52, 736 (1990)), (ЖЭТФ 137, 664 (2010)). Выделенный выше результат 3) диссертационной работы, возможно, согласуется с идеей о неоднородном состоянии и электронном фазовом расслоении в этих сверхпроводящих системах. Хотелось бы видеть интерпретацию полученных в работе результатов с точки зрения фазового расслоения.

От Гиппиуса Андрея Андреевича, доктора физико-математических наук, профессора Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Замечание:

1. В выводах, представленных в автореферате, говорится о получении прямых свидетельств локального характера энергетической щели, возникающей в областях, содержащих катионы висмута. Однако, в самом тексте автореферата на этот счет не дано никаких пояснений, хотя этот результат представляется достаточно важным.

От Медведева Михаила Владимировича, доктора физико-математических наук, главного научного сотрудника ФГБУН Института электрофизики УрО РАН.

Замечание:

1. В качестве замечания автору можно указать на неоднозначность часто используемого понятия «микроскопически неоднородное распределение», поскольку зачастую речь идет о неоднородностях с мезоскопическими пространственными размерами порядка нанометра.

От Свистова Леонида Евгеньевича, доктора физико-математических наук, ведущего научного сотрудника Института физических проблем им. П.Л. Капицы РАН.

Замечание:

1. При исследовании  $^{17}\text{O}$  ЯМР в металлооксидном  $\text{Ba}(\text{Pb},\text{Bi},\text{Sb})\text{O}_3$  было обнаружено, что при включении дополнительной радиочастотной накачки на частоте ЯМР свинца интенсивность сигнала ядер ионов кислорода уменьшается. Этот эффект позволил измерить частоту ЯМР на сильнорелаксирующих ядрах свинца. Представляется интересной природа этого явления. Связана она с уменьшением времени  $T_2$  соседних с ионами свинца ядер ионов кислорода или с изменением величины эффективного поля на них?

Выбор официальных оппонентов доктора физико-математических наук М.В. Еремина, доктора физико-математических наук Г.Б. Тейтельбаума и доктора химических наук Т.А. Денисовой, а также ведущей организации обосновывается публикациями оппонентов, тематикой структурного подразделения ведущей организации и публикациями доктора физико-математических наук В.Я. Митрофанова, относящимися к сфере исследований, которым посвящена диссертация.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

1. Экспериментально установлено, что в спин-лестничной системе  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  кроме триплонных спиновых возбуждений, характеризуемых энергетической щелью  $\Delta_s$ , существуют также квазичастичные возбуждения, обладающие щелью  $\Delta_{\text{qp}}$ . Определено, что возникновение сверхпроводимости под высоким давлением ( $P \geq 28$  кбар) в этих системах сопровождается исчезновением щели  $\Delta_{\text{qp}}$ . Установлено, что исчезновение квазичастичной щели вызвано индуцированным давлением увеличением подвижности носителей в лестничном слое  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  и, как следствие, диссоциацией квазичастичных пар в спиновой лестнице. Достигнуто рекордное для ЯМР-измерений в камере высокого давления типа поршень – цилиндр гидростатическое давление  $P = 36$  кбар.
2. Установлено распределение носителей заряда внутри купрата  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  в зависимости от температуры, содержания кальция и давления. Выяснено, 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.
3. Для выполнения экспериментов по двойному резонансу реализован оригинальный однокатушечный двухчастотный режим работы импульсного спектрометра ЯМР, обеспечивающий независимое возбуждение и регистрацию резонансов двух типов ядер.
4. Выяснено, что в сверхпроводящем спин-лестничном соединении  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  существуют пространственные области, в которых высокая спиновая плотность сосуществует с высокой зарядовой плотностью. По крайней мере, один из линейных размеров таких областей не превышает двух-трех параметров решетки, а их суммарный объем составляет примерно половину от полного объема монокристалла. Подобная неоднородность служит фактором дополнительного допирования вещества носителями, поскольку концентрирует их в определенных частях материала.
5. В результате исследования низкочастотной спиновой динамики в оксидах  $(\text{Sr},\text{La})_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  выяснен механизм спин-решеточной релаксации

ядерных моментов  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{17}\text{O}$  в лестничных слоях этих соединений. В соединениях  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  и  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  определена эволюция динамических структурных факторов  $\bar{S}(q_x, q_y)$  в зависимости от температуры и давления. Определено, что отношение интегралов обменного взаимодействия в лестничном слое  $\text{Cu}_2\text{O}_3$   $J_{\perp}/J_{\parallel} = 0.5(1)$ .

6. Методом ЯМР показано, что в металлооксидах  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  имеют место локальные искажения кристаллической структуры, связанные с поворотами октаэдров  $\text{Bi}(\text{Pb})\text{O}_6$  вокруг осей кубической решетки  $[100]$  и  $[110]$ . Установлено, что в сверхпроводящих и полупроводниковых оксидах  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  тетрагональная и орторомбическая фазы сосуществуют, причем относительные доли этих фаз обратимым образом изменяются с температурой. Определены углы поворота октаэдров в зависимости от температуры и содержания висмута в образце. Выяснен механизм спин-решеточной релаксации ядерных моментов  $^{137}\text{Ba}$  в данных соединениях.
7. С помощью метода двойного резонанса спинового эха преодолены принципиальные ограничения, возникающие при исследовании быстрорелаксирующих ядер  $^{207}\text{Pb}$  в сверхпроводящих оксидах  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  традиционными одночастотными импульсными методами ЯМР-спектроскопии. В результате этого установлено, что величина плотности состояний вблизи энергии Ферми, в оксидах  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$  достигает максимума в составах, имеющих близкие к максимальному значения  $T_c$ . Для оксидов металлической фазы вблизи концентрационного перехода металл – полупроводник получены прямые свидетельства локального характера энергетической щели, возникающей в областях, содержащих катионы висмута.
8. Экспериментально показано, что в оксидах  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$  при частичном замещении свинца висмутом или сурьмой формируется локально неоднородное по кристаллу состояние электронной системы, характеризующееся тем, что в пределах трех первых координационных сфер вокруг ионов  $\text{Bi}(\text{Sb})$  формируется повышенная спиновая плотность. Перекрывание этих областей приводит к концентрационным переходам металл – сверхпроводник, сверхпроводник – полупроводник.

**Теоретическая значимость исследования обусловлена тем, что** результаты, представленные в диссертационной работе, носят фундаментальный характер, 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  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$  и могут быть использованы при построении микроскопических моделей, описывающих природу сверхпроводимости в ВТСП-купратах и в веществах с выраженной зарядовой и спиновой неоднородностью.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что** в работе получило дальнейшее развитие направление ЯМР-исследований для сверхпрочных материалов под предельно высоким гидростатическим давлением. Реализован двухчастотный режим работы импульсного спектрометра ЯМР, что позволяет выполнять исследования с применением метода двойного ядерно-ядерного магнитного резонанса. Данные методики дают возможность значительно увеличить объем извлекаемой информации о кристаллической и электронной структуре твердых тел и могут быть использованы при исследовании самых разнообразных веществ.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что**

- экспериментальные результаты, полученные с помощью различных широко апробированных методик, с использованием надежно аттестованных образцов, хорошо воспроизводимы, экспериментальные данные корректно обработаны, имеется совпадение ряда результатов измерений с данными, полученными другими исследователями;

- выводы работы не имеют принципиальных расхождений с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными других исследователей.

**Личный вклад соискателя** включает выбор темы исследования, постановку цели и задач диссертационной работы. Автор лично выполнил все ЯМР-измерения, обработку и анализ полученных экспериментальных данных, касающихся спиновых лестниц. Большинство ЯМР измерений в оксидах  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$  и  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}(\text{Sb})_x\text{O}_3$  выполнено автором лично, в том числе и с

использованием методики двойного ЯМР. Автор лично проводил обработку и анализ данных, подготовку публикаций, принимал участие в реализации двухчастотного режима работы импульсного спектрометра ЯМР совместно с сотрудниками лаборатории кинетических явлений ИФМ УрО РАН.

Диссертация «Ядерный магнитный резонанс в сверхпроводящих оксидных соединениях с лестничной и перовскитоподобной структурами» Пискунова Юрия Владимировича является научно-квалификационной работой, в которой содержится развитие направления экспериментальных исследований, с помощью которого получены новые данные об особенностях зарядовых и спиновых состояний в исследованных сверхпроводящих оксидах.

Диссертация соответствует критериям Положения о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемых к докторским диссертациям, в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями от 21.04.2016 г. № 335.

На заседании 07.02.2020 года диссертационный совет принял решение присудить Пискунову Юрию Владимировичу ученую степень доктора физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, 5 докторов наук по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений, 5 докторов наук по специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – нет, проголосовали: за – 16, против – 0, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета,  
доктор физ.-мат. наук, академик РАН

В.В. Устинов

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физ.-мат. наук

Т.Б. Чарикова

10 февраля 2020 г.