

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИОФ РАН,
член-корреспондент РАН, д.ф.-м.н.

Гарнов Сергей Владимирович



«29» апреля 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
«Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН)
на диссертационную работу Гунбина Антона Викторовича
«Ядерно-резонансная спектроскопия интерметаллических сверхпроводников
на основе галлия», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-
математических наук по специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния»

Диссертация Гунбина Антона Викторовича «Ядерно-резонансная спектроскопия интерметаллических сверхпроводников на основе галлия» исследованию особенностей реализации сверхпроводящего состояния в поликристаллических образцах галлидов молибдена $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ и $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса, в частности, исследованию температурных зависимостей параметров спин-решеточной и спин-спиновой релаксации, анализу типа спаривания электронов и оценке величины сверхпроводящих щелей в этих образцах со структурой из каркасов галлия.

Актуальность темы исследований

Ключевым аспектом успешного развития современных технологий является переход к практическому применению новых материалов, обладающих уникальными характеристиками и позволяющих реализовывать новые принципы работы функциональных устройств. Особое внимание исследователей привлекают сверхпроводящие соединения с неклассическими механизмами сверхпроводимости, которые позволяют рассчитывать на использование материалов с практически полезными свойствами. В такой ситуации на первый план выходят методики, позволяющие исследовать свойства электронного состояния сверхпроводника на микроскопическом уровне. В частности, использованные в работе методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) позволяют получить информацию о параметрах куперовских пар, симметрии и размере сверхпроводящей щели, а также об эволюции электронных свойств при переходе из нормального в сверхпроводящее состояние. Яркой демонстрацией возможностей ядерно-резонансной спектроскопии является возможность наблюдения пика Гебеля-Сликтера на температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации сверхпроводника, подтверждающего изотропный

характер и отсутствие узлов и линий зануления сверхпроводящей щели в импульсном пространстве. Таким образом, исследование особенностей реализации многощелевой сверхпроводимости в соединениях $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ и $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$, образованных из галлиевых кластеров, является достаточно уникальной и интересной научной задачей, что определяет несомненную актуальность диссертационной работы Гунбина А.В.

Структура и содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 128 страниц, включая 4 таблицы и 65 рисунков. Список литературы содержит 89 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы исследований, сформулированы цель и задачи исследования, обоснованы научная новизна и теоретическая и практическая значимости работы, описаны методология и методы исследования, сформулированы выносимые на защиту положения, обоснована достоверность работы, показан личный вклад соискателя, а также представлены список публикаций по теме и сведения об апробации работы.

В **первой главе** представлены основы классической теории Бардина-Купера-Шриффера (БКШ) и вопросы симметрии спаривания электронов в сверхпроводниках, где рассмотрены s -, p - и d -волновые механизмы спаривания и приведено обоснование отклонения от теории БКШ. Автор детально останавливается на описании параметров, которые необходимо учитывать для ядерно-резонансных методов исследования сверхпроводников, такие как фактор когерентности, найтовский сдвиг и соотношение Корринги, которые впоследствии используются для анализа результатов. В заключении главы проведен анализ литературы с рассмотрением актуальных работ с результатами исследований сверхпроводников методами ЯМР и ЯКР-спектроскопии.

Во **второй главе** подробно описаны стандартные методики проведения экспериментов ЯМР и ЯКР- спектроскопии, объяснены физические принципы и наглядно проиллюстрированы импульсные последовательности, используемые в ядерном магнитном резонансе. В главе также приведена методика проведения измерений спин-решеточной и спин-спиновой релаксации.

В **третьей главе** детально описаны процедура и результаты модернизации спектрометра Bruker MSL-300 с заменой устаревших аналоговых блоков на современные цифровые модули, основным результатом которой стал заметный рост отношения сигнал/шум в 1,5 раза относительно исходной системы регистрации. Фактически автором сформулирован комплексный подход к доработке ЯМР-спектрометра, который может быть применен исследователями к другим подобным экспериментальным установкам. Особое внимание уделено разработке и реализации ЯМР-датчика, отвечающего всем требованиям эксперимента и согласованного с измерительной цепью спектрометра. Приводится описание системы автоматической настройки резонансного контура, изготовленной для управления датчиком в автоматическом и автономном режимах.

Четвертая глава посвящена исследованию образца $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ методами ЯМР и ЯКР. Результаты спектроскопических исследований предваряют данные о кристаллической и электронной структуре исследуемых поликристаллов. На основании полученных спектров ЯМР и ЯКР проведено сопоставление наблюдаемых резонансных линий с

четырьмя неэквивалентными позициями галлия в кристаллической структуре соединения. Основываясь на смещении положения линии ЯКР с изменением температуры, оценено значение температуры Дебая $\Theta_D \approx 120$ К. По результатам анализа релаксационных процессов определены две сверхпроводящие щели в соединении $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ с характерными значениями 13 К и 6 К и относительными весами 0,8 и 0,2. Из оценки спин-спиновой релаксации получено значение характерного локального магнитного поля 25 Гс на ядрах галлия, соответствующее ферромагнитным корреляциям.

В пятой главе представлен анализ существующих литературных данных о параметрах сверхпроводящей щели в $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ и зависимости размера щелей и их количества от выбранного метода исследования. Полученные автором результаты изучения $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ методами ЯМР и ЯКР-спектроскопии четко выявляют две позиции атомов галлия в кристаллической структуре с низким значением градиента электрического потенциала (ГЭП). Из анализа смещения линии центрального перехода с изменением температуры оценен найтовский сдвиг, варьирующийся в нормальном состоянии от 0,193 % до 0,198 %. В результате исследования $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ методом ЯКР идентифицированы семь позиций галлия с высоким значением ГЭП и сделано предположение о существовании поверхностной сверхпроводящей фазы. Измерения скорости спин-решеточной релаксации подтверждают наличие двух фаз (объемной и поверхностной) в интерметаллиде $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$, для которых в рамках однощелевой модели s -типа оценены значения сверхпроводящих щелей 38,1 К и 22,2 К, соответственно.

В заключении сформулированы основные результаты диссертации, которые содержат основные теоретические и практические выводы по проведенным исследованиям в соответствии с поставленными задачами.

Научная новизна исследований

В рамках диссертационной работы Гунбина А.В. впервые методами ЯМР- и ЯКР-спектроскопии исследованы особенности реализации сверхпроводящего состояния соединений $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ и $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$. В результате проведения исследования впервые были получены ЯКР-спектры $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$, на которых были идентифицированы резонансы, отвечающие неэквивалентным позициям галлия в кристаллической структуре соединения. Для соединения $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ определена двухщелевая сверхпроводимость s -типа и установлено существование ферромагнитных корреляций. В соединении $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ обнаружена поверхностная сверхпроводящая фаза и определен s -тип сверхпроводящей щели. Впервые для соединения $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ методом ЯМР-спектроскопии обнаружены позиции галлия в кристаллической структуре, характеризующиеся низким значением ГЭП. Перечисленные результаты, безусловно, определяют научную новизну работы.

Обоснованность и достоверность полученных результатов

Значительная часть авторского текста диссертации основана на комплексном анализе экспериментальных данных с учетом существующих теоретических и эмпирических моделей, поэтому представленные в работе результаты выводы хорошо аргументированы и обоснованы. Достоверность работы обеспечена применением общепринятых методик проведения ЯМР и ЯКР-спектроскопии и экспериментальным оборудованием, отвечающим современным требованиям. Полученные результаты не противоречат имеющимся данным для исследованных систем, а применяемые подходы и

модели в анализе являются общеизвестными. Результаты диссертации прошли апробацию на международных конференциях и опубликованы в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, включая журналы первого квартиля Journal of Alloys and Compounds и Intermetallics.

Научная и практическая значимость

Результаты, полученные в диссертационной работе Гунбина А.В., существенно дополняют известную информацию о природе сверхпроводящей фазы в новых соединениях на основе галлия и молибдена. В работе на основе экспериментальных данных представлены аргументы, позволяющие однозначно связать сверхпроводимость с существованием одной сверхпроводящей щели и поверхностной фазы в $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ и двух сверхпроводящих щелей в $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$. Разработанные методы ядерно-резонансной спектроскопии, позволяющие определить тип и количество сверхпроводящих щелей в сложных интерметаллических соединениях на основе кластеров галлия, могут быть применены к другим видам сверхпроводников с неклассическим механизмом спаривания электронов.

С практической точки зрения весьма важен методический результат диссертационной работы, заключающийся в детальном описании и реализации комплексного подхода к модернизации коммерческого ЯМР-спектрометра с заменой морально устаревшей элементной базы. Разработанный автором подход может быть применен к другим подобным экспериментальным установкам для приведения устаревшего оборудования к современным стандартам ядерно-резонансной спектроскопии с минимальными затратами.

Полученные в работе результаты представляют несомненный научный и практический интерес и могут быть рекомендованы для научных организаций и университетов, участвующих в разработке и исследованиях новых сверхпроводников (ФИАН, ИФТТ РАН, МГУ, МФТИ, НИТУ МИСИС, НИЯУ МИФИ, ФТИ РАН и другие организации).

Общая оценка работы

На основании рассмотрения материала диссертации, автореферата и представления работы на семинаре с публичным обсуждением ее результатов, ведущая организация считает, что диссертационная работа Гунбина Антона Викторовича представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне.

Тема и содержание диссертации полностью соответствует научной специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния. Автореферат полностью и правильно отражает содержание диссертации. Тема диссертации является актуальной, полученные в работе результаты являются новыми и оригинальными. Следует особо отметить новые результаты исследования процессов спин-решеточной релаксации в спектрах ядерного квадрупольного резонанса, который позволили надежно определить тип и количество сверхпроводящих щелей в исследуемых интерметаллических соединениях на основе кластеров галлия. Полученные результаты прошли апробацию на российских и международных конференциях и в полной мере изложены в 3 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Замечания по работе

При изучении диссертационной работы возник ряд замечаний:

1) Одна из основных задач диссертации (стр.7) связана с модернизацией ЯМР-спектрометра Bruker MSL-300 для перехода с аналоговой на цифровую базу. Между тем, судя по данным тестовых экспериментов, представленным в таблице 3.1, в аналоговом режиме модернизированного спектрометра отмечаются лучшие соотношения сигнал/шум в сравнении с цифровым режимом регистрации данных.

2) В разделе 3.5, посвященном разработке ЯМР-датчика для спектрометра, не приводятся основные характеристики датчика/датчиков, используемых при измерениях сверхпроводников в диссертационной работе.

3) В разделе 4.1 (стр.78-79) автор ссылается на параметры сверхпроводящего состояния в соединениях семейства $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{X}$ ($\text{X}=\text{Sb}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), но не приводит их в тексте диссертации, что несколько затрудняет восприятие оригинального материала.

4) В диссертации отсутствуют пояснения к выбору конкретного изотопа галлия для экспериментальных исследований сверхпроводящей и нормальной фазы в изучаемых интерметаллидах (например, для $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ в разделе 4.2 приводится анализ данных для ЯМР спектра центрального перехода изотопа ^{71}Ga , а следующем разделе подробно обсуждаются параметры ЯКР спектра для изотопа ^{69}Ga).

5) На стр.87 автор утверждает, что соотношение Корринги $S=1.56$, оцененное по скорости ядерной спин-решеточной релаксации в $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$, указывает на ферромагнитные корреляции ($S>1$), в то время как на обозначениях к рис.4.10 и в промежуточных выводах по главе 4 фигурируют антиферромагнитные корреляции.

6) Для соединения $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ в тексте диссертации приводится оценка найтовского сдвига $K_S=0,193\%$ для ^{71}Ga (стр.107), однако данные рис.5.10 показывают бóльшие значения найтовского сдвига в окрестности сверхпроводящего перехода (до $0,198\%$).

7) В подписи к рис.5.14 для нормированных ЯКР спектров $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ указана температура $24,5\text{ K}$, в то время как на условных обозначениях приведено значение $22,6\text{ K}$.

8) При анализе параметров сверхпроводимости в поверхностной фазе $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ (стр.115) автор отмечает соответствие особенности на температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации с критической температурой сверхпроводящего перехода $T_C=5,7\text{ K}$, в то время как по данным рис.5.16 начало особенности на зависимости $1/T_1=f(1/T)$ отвечает $4,4\text{ K}$.

9) Автору не удалось избежать ряда опечаток и жаргонов (например, на стр.3 автореферата опечатка: написано, что диссертация состоит из шести глав, в то время как в диссертацию входит пять глав, на стр.57 диссертации «время парализации», на стр.60 «программный обеспечением», на стр.96 «обладает особенностями механизма сверхпроводимости», на стр.98 «исследование ... обнаружено», на стр.99 приведена неинформативная подпись к рис.5.4.

Вышеперечисленные замечания не затрагивают защищаемых положений и не снижают общую высокую положительную оценку работы.

Заключение

Диссертационная работа «Ядерно-резонансная спектроскопия интерметаллических сверхпроводников на основе галлия» подтверждает научную квалификацию Гунбина А.В. и полностью удовлетворяет всем требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 16 октября 2024 г.), а её автор, Гунбин Антон Викторович, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Доклад Гунбина А.В. по материалам диссертации заслушан и обсуждён на семинаре отдела низких температур и криогенной техники Центра лазерной физики и фотоники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» 24 апреля 2025 года (протокол семинара № 4). Отзыв подготовлен ВРИО заведующего отделом низких температур и криогенной техники Центра лазерной физики и фотоники ИОФ РАН, д.ф.-м.н., доц. Глушковым Владимиром Витальевичем. Отзыв обсужден и утвержден на заседании Учёного совета Центра лазерной физики и фотоники ИОФ РАН 29 апреля 2025 года (протокол № 6).

Заместитель директора ИОФ РАН
по научно-организационной работе,
ВРИО зав. отделом низких температур
и криогенной техники Центра лазерной
физики и фотоники ИОФ РАН д.ф.-м.н., доц.



/ В.В. Глушков/

«29» апрель 2025 г.

Учёный секретарь Учёного совета Центра
лазерной физики и фотоники ИОФ РАН,
к.ф.-м.н.



/ А.В. Богач/

«29» апрель 2025 г.

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН)
119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38
Тел.: +7 (499) 503-8734
Факс: +7 (499) 503-8723
Email: office@gpi.ru
т. +7 (499) 503-8734

Список основных работ сотрудников ведущей организации ИОФ РАН по тематике диссертации Гунбина А.В. «Ядерно-резонансная спектроскопия интерметаллических сверхпроводников на основе галлия» подтверждает научную квалификацию в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Демишев С.В., Азаревич А.Н., Богач А.В., Гильманов М.И., Филипов В.Б., Шицевалова Н.Ю., Глушков В.В., Магнитные свойства топологического Кондо изолятора SmB_6 : локализованные магнитные моменты и парамагнетизм Паули. // Письма в ЖЭТФ – 2019 – Т.109 – С.152-159. DOI: 10.1134/S0370274X19030020.
2. Bolotina N.B., Dudka A.P., Khrykina O.N., Glushkov V.V., Azarevich A.N., Krasnorussky V.N., Gabani S., Shitsevalova N.Yu., Dukhnenko A.V., Filipov V.B., Sluchanko N.E., On the role of isotopic composition in crystal structure, thermal and charge-transport characteristics of dodecaborides $\text{Lu}^{\text{N}}\text{B}_{12}$ with the Jahn-Teller instability. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2019 – V.129 – P.434-441. DOI: 10.1016/j.jpcs.2019.01.026.
3. Bačkait J., Flachbart K., Gabáni S., Gažo E., Orendáč M., Pristas G., Sluchanko N., Dukhnenko A., Filipov V., Shitsevalova N., Superconducting phase diagram of LuB_{12} and $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{B}_{12}$ ($x \leq 0.45$) down to 50 mK. // Acta Physica Polonica A. – 2020. – V.137, No.5. – P.791–793. DOI: 10.12693/APhysPolA.137.791.
4. Anisimov M.A., Samarin N.A., Zhurkin V.S., Bogach A.V., Demishev S.V., Voronov V.V., Shitsevalova N.Yu., Levchenko A.V., Filipov V.B., Glushkov V.V., Evolution of thermoelectric properties in $\text{Eu}_x\text{Yb}_{1-x}\text{B}_6$ family. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2020. – V.32. – P.465601. DOI: 10.1088/1361-648x/aba864.
5. Azarevich A.A., Bogach A.V., Glushkov V.V., Demishev S.V., Khoroshilov A.L., Krasikov K.M., Voronov V.V., Shitsevalova N.Yu., Filipov V.B., Gabáni S., Flachbart K., Kuznetsov A.V., Gavrilkin S.Yu., Mitsen K., Blundell S.J., Sluchanko N.E., Inhomogeneous superconductivity in $\text{Lu}_x\text{Zr}_{1-x}\text{B}_{12}$ dodecaborides with dynamic charge stripes. // Physical Review B. -2021. – V.103. – P.104515. DOI: 10.1103/PhysRevB.103.104515.
6. Boldyrev K.N., Kuz'min N.N., Mukhin A.A., Ivanov V.Yu., Dobretsova E.A., Popova E.A., Gavrilkin S.Yu., Leonyuk N.I., Maltsev V.V., Malkin B.Z., Popova M.N. Thermal and magnetic properties and optical spectroscopy of $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$ // Physical Review Materials. – 2021. – Vol. 5, N. 10. – P. 104413. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.5.104413.
7. Bolotina N. B., Khrykina O. N., Azarevich A. N., Shitsevalova N. Yu., Filipov V. B., Gavrilkin S. Yu., Mitsen K. V., Voronov V. V., Sluchanko N. E. Checkerboard patterns of charge stripes in the two-gap superconductor ZrB_{12} // Physical Review B. – 2022. - Vol. 105. – P. 054511. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.054511>.
8. Semeno A.V., Krasnorussky V.N., Bogach A.V., Demishev S.V., Griбанov S.V., Kalmykov K.B., Griбанov A.V.. Suppression of Kondo spin-fluctuations as the origin of metamagnetic transition in the new ternary intermetallic $\text{Ce}_3\text{Pd}_2\text{Ge}_7$. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V.924. – P. 166456. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166456.
9. Глушков В.В.; Журкин В.С.; Божко А.Д.; Кудрявцев О.С.; Андрюшечкин Б.В.; Комаров Н.С.; Воронов В.В.; Шицевалова Н.Ю.; Филипов В.Б. Критерий поверхностного электронного транспорта в коррелированном топологическом изоляторе SmB_6 // Письма в ЖЭТФ. – 2022. – Т.116, В.11. – С. 770-776. DOI 10.31857/S123456782223005.

10. Случанко Н. Е., Жукова Е. С., Алябьева Л. Н., Горшунов Б. П., Муратов А. В., Алещенко Ю. А., Азаревич А. Н., Анисимов М. А., Шицевалова Н. Ю., Половец С. Е., Филипов В. Б., Коллективные и квазилокальные моды в оптических спектрах гексаборидов YbB_6 и YbB_6 с ян-теллеровской структурной неустойчивостью // ЖЭТФ. 2023. – Том 163. - С. 172. DOI: 10.31857/S0044451023020049.
11. Bolotina N.B., Khrykina O.N., Azarevich A.N., Shitsevalova N.Yu., Filipov V.B., Gavrilkin S.Yu., Tsvetkov A.Yu., Gabáni S., Flachbart K., Voronov V.V., Sluchanko N.E., Low temperature singularities of electron density in a two-gap superconductor ZrB_{12} . // Solid State Sciences. // 2023. – Vol. 142. – P.107245. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2023.107245.
12. Glushkov V.V., Zhurkin V.S., Bozhko A.D., Voronov V.V., Filipov V.B., Gabáni S., Flachbart K., Shitsevalova N.Y. Surface conductivity in SmB_6 // Solid State Sciences. – 2023. – Vol. 142. – P. 107247. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2023.107247.
13. Azarevich A., Bogach A., Bolotina N., Khrykina O., Shitsevalova N., Polovets S., Filipov V., Gabáni S., Kačmarčík J., Flachbart K., Voronov V., Sluchanko N. Maltese Cross-type magnetic phase diagrams in $\text{Tm}_{1-x}\text{Yb}_x\text{B}_{12}$ antiferromagnets with Yb-valence instability and dynamic charge stripes // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2023. – V. 574. – P. 170671. DOI: 10.1016/j.jmmm.2023.170671.
14. Semeno A.V., Anisimov M.A., Bogach A.V., Demishev S.V., Chtchelkachev N.M., Krasnorussky V.N., Griбанова S.V., Dunaev S.F., Griбанов A.V., $\text{Ce}_2\text{Pd}_{21}\text{Si}_6$ vs. $\text{Ce}_3\text{Pd}_{20}\text{Si}_6$: Effect of Ce/Pd substitution on the physical properties // Journal of Solid State Chemistry. – 2024. – V. 330 – P. 124462. DOI: 10.1016/j.jssc.2023.124462.