

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Терехова Андрія Валерійовича

«Електронні, магнітні та надпровідні властивості мультифункціональних матеріалів на основі перехідних та рідкісноземельних елементів»,

подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла

Актуальність теми дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота А. В. Терехова присвячена встановленню механізмів взаємозв'язків між магнітною та електронною підсистемами елементарних збуджень, які приводять до появи таких ефектів, як нетрадиційна надпровідність, фазові перетворення, гігантський магнітоопір, в деяких матеріалах. Такими матеріалами в дисертації є високотемпературний надпровідник диборид магнію MgB_2 , полікристал $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$, халькогеніди молібдену з гадолінієм $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,5, 0,7$ та $0,9$), надпровідний пніктід $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$, бориди родію з диспрозієм $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ та рідкісноземельні бориди $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ та $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$). Метою дисертації є виявлення та вивчення, за допомогою комплексних досліджень із використанням сучасного обладнання, взаємозв'язків між магнітною та електронною підсистемами, а також з'ясування причин появи нетрадиційної надпровідності та супутніх явищ, фазових перетворень і гігантського магнітоопору в сучасних матеріалах на основі перехідних та рідкісноземельних елементів. Ці явища вивчаються в дисертації. Вибрана тематика досліджень **актуальна** як для фундаментальної, так і для прикладної фізики, оскільки ця тематика стосується дослідження ефектів, на дії яких створюються прилади, що використовуються на передньому краї сучасної фізики, а саме для спінтроніки, для створення кубітів та топологічних квантових комп'ютерів, для створення датчиків магнітного поля

та постійних магнітів. При цьому наукові розробки дозволяють знайти пояснення отриманим ефектам і вибрати оптимальні параметри для приладів, а досліджувані матеріали стають перспективними кандидатами для застосування цих ефектів. Актуальність теми також підтверджується тим, що дисертаційна робота А. В. Терехова виконувалася в Фізико-технічному інституті низьких температур ім. Б.І. Веркіна НАН України в межах тематичних планів інституту та згідно з відомчими тематичними програмами Міністерства освіти та науки України та Національної академії наук України: «Надпровідність та фазові переходи в чистих металах і потрійних сполуках типу ThMn_{12} » (номер державної реєстрації 0104U003039, термін виконання 2004-2006 рр.); «Нові явища при низьких температурах в чистих металах і в сполуках на основі рідкісних земель, молібдену та родію» (номер державної реєстрації 0107U000944, термін виконання 2007-2011 рр.); «Електронний транспорт у нових провідних та надпровідних системах» (номер державної реєстрації 0112U002637, термін виконання 2012-2016 рр.); «Функціональні властивості новітніх надпровідних сполук і металовмісних спін та зарядово-впорядкованих структур» (номер державної реєстрації 0117U002294, термін виконання 2017-2021 рр.); «Провідні, надпровідні, магнітні та сенсорні властивості новітніх функціональних матеріалів» (номер державної реєстрації 0122U001501, термін виконання 2022-2026 рр.), та в рамках міжнародного проекту «Квантова динаміка в нових халькогенідних матеріалах і пристроях» (STCU № 7120, термін виконання 2024-2026 рр.).

Структура, оцінка мови, стилю та оформлення дисертації.

Дисертація А. В. Терехова добре структурована і складається з анотації українською та англійською мовами, списку публікацій здобувача за темою дисертації, вступу, семи розділів, висновків, переліку використаних джерел (297 найменувань), та двох додатків, в яких є список публікацій здобувача за темою дисертації (додаток А) та відомості про апробацію результатів дисертації

(додаток Б). Кожен з розділів має висновки за розділом. Робота викладена на 331 сторінці, містить 108 рисунків та 3 таблиці. **У вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми дисертації, її зв'язок з тематичним планом досліджень Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б. І. Веркіна НАН України, сформульовані мета дослідження, окреслені задачі дослідження, сформульовано об'єкт, предмет і методи дослідження, наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, наведено особистий внесок здобувача, дані про публікації та апробацію результатів роботи, а також структура та обсяг дисертації.

В першому розділі наведено огляд методів експериментальних досліджень та обробки даних, а також технології отримання зразків. Наведено опис резонаторного методу дослідження поверхневого електричного опору та опис мікроконтактної спектроскопії андреєвського відбиття, описано методи вимірювання електричних, магнітних та теплових властивостей матеріалів за допомогою комерційної автоматизованої установки PPMS-9T фірми Quantum Design та вимірювання магнітного моменту на вібраційному магнітометрі на основі надпровідного квантового інтерферометру. Опис технології отримання зразків наведено в окремому підрозділі.

У другому розділі розглянуто проведені автором дослідження структурних змін та особливостей поверхневого електричного опору в радіочастотному діапазоні у дибориді магнію MgB_2 . Автор показав, що поблизу температури переходу в надпровідний стан спостерігається структурна нестійкість, яка проявлена в значному розкиді параметрів кристалічної ґратки, і що ця нестійкість корелює з аномалією поверхневого електричного опору. Дисертант виявив, що зменшення показника ступеня в залежності поверхневого електричного опору від частоти при різних температурах свідчить про перехід від піппардівської нелокальної межі при температурах, значно менших, ніж критична температура, до лондонівської локальної межі поблизу критичної температури.

В **третьому** розділі автор дослідив структурні, магнітні та електричні характеристики $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$. Автор показав, що полікристали цього матеріалу містять дві фази — вісмутову матрицю і включення магнітної αBiMn фази. Виявлено аномальну поведінку температурних залежностей електричного опору в магнітному полі (максимуму), гігантський додатний магнітоопір до 3033% у полі 140 кЕ та сильну анізотропію електричного транспорту в твердому розчині $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$, Автор якісно пояснює ці ефекти впливом внутрішнього магнетизму фази $\alpha\text{-BiMn}$ на електронну структуру вісмутової матриці в межах багатозонної терії.

У **четвертому** розділі детально досліджені магнітні, електричні та надпровідні властивості халькогенідів молібдену з гадолінієм $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,5, 0,7$ та $0,9$). Встановлено, що температурної залежності верхнього критичного поля для сполуки $\text{Gd}_{0,9}\text{Pb}_{0,1}\text{Mo}_6\text{S}_8$ відхиляються від теоретичної залежності, побудованої в рамках теорії Вертхамера-Гельфанда-Хохенберга. Дослідження мікроконтактних спектрів андреєвського відбиття в сполуці $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ при 2,6 К показали, що в $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ реалізується нетрадиційний механізм надпровідного спарювання, відмінний від характерного для звичайних (s-хвильових) надпровідників.

У **п'ятому** розділі вивчено надпровідні характеристики в надпровіднику $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$. Встановлено, що залежність верхнього критичного поля цього надпровіднику від температури має нетиповий для класичних надпровідників вигляд в низькопольовій області. Встановлено наявність одно- та двоцілінних спектрів в точкових контактах Au- $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$. З даних експерименту автор зробив висновок про наявність анізотропної $s_{\pm}$ -симетрії надпровідного параметра порядку в цій сполуці.

У **шостому** розділі дисертант вивчає надпровідні і магнітні властивості рідкісноземельних боридів родію з диспрозієм $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$ та $0,6$). Дисертант довів, що феримагнітний стан в них співіснує з надпровідним станом

в широкому інтервалі температур, причому перехід в надпровідний стан відбувається з феримагнітного стану з магнітним моментом, відмінним від нуля. У надпровідника $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$, знайдено низькотемпературне магнітне перетворення. Автор показує, що немонотонний характер залежностей параметра порядку від магнітного поля, а також температурної залежності верхнього критичного поля свідчить про нетрадиційний механізм надпровідного спарювання. Значну наукову цінність мають дослідження так званого парамагнітного ефекту Мейсснера (або ефекту Воллебена), який був знайдений автором у магнітних сполуках $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($x = 0,2, 0,3, 0,4$ та $0,6$), та в немагнітному матеріалі YRh_4B_4 .

У **сьомому** розділі розглянуті особливості співіснування надпровідності та магнетизму в рідкісноземельному бориді родію з диспрозієм $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ та в сполуках $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x=0, 0,2$ та $0,4$). Наведено результати вимірювання температурних та магнітопольових залежностей намагніченості, які показують, що в бориді родію $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ перехід в надпровідний стан відбувається з феромагнітного стану, причому ці два стани співіснують в широкому інтервалі температур. Проведені дослідження теплоємності в магнітному полі та дослідження температурних залежностей електричного опору та верхнього критичного поля при різних орієнтаціях зразка у магнітному полі.

Завершується робота **висновками, подяками, списком використаних джерел та додатками.**

Дисертація викладена логічно та послідовно, написана грамотно. Оформлення роботи акуратне, термінологія загальноприйнята. Кількість наведених рисунків достатня для пояснення отриманих результатів. Все це забезпечує адекватне сприйняття результатів та висновків дисертації.

Таким чином, можна констатувати, що дисертаційна робота А. В. Терехова є завершеною кваліфікаційною роботою, яка виконана здобувачем особисто.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та їх достовірність.

Обґрунтованість та достовірність наукових результатів, наведених у дисертації, забезпечується коректністю постановки мети та задач дослідження, високим рівнем експериментальної техніки та відтворюваністю результатів. Дослідження базуються на сучасних теоретичних та експериментальних підходах і методах. Висновки робіт впливають з результатів експериментальних та теоретичних досліджень, наведених у дисертації. Результати та висновки апробовані на 18 міжнародних наукових конференціях. Результати досліджень узгоджені між собою та з результатами публікацій інших авторів.

Повнота викладу в наукових публікаціях, зарахованих за темою дисертації.

Результати наукових досліджень, описаних в дисертації, опубліковано в 40 наукових роботах, у тому числі в 22 статтях у провідних фахових наукових виданнях: з них 20 статей опубліковано у виданнях, що проіндексовані у базах даних Web of Science Core Collection та Scopus (з них 3 роботи – у виданнях, що віднесені до другого квартилю (Q2), 17 робіт – у виданнях, що віднесені до третього квартилю (Q3) за класифікацією SCImago Journal and Country Rank); 2 статті – у наукових періодичних виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України. 18 робіт видані за матеріалами наукових конференцій. Кількість і якість публікацій достатня для дисертаційної роботи доктора фізико-математичних наук, згідно встановленим вимогам МОН України щодо публікацій основного змісту дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла. З дисертації є очевидним, що особистий вклад дисертанта в ці роботи є вирішальним.

Наукова новизна отриманих результатів.

Новизна підходу дисертанта до поставленої проблеми полягає у використанні комплексного підходу, а саме вимірювання електричних, магнітних та надпровідних властивостей досліджуваних матеріалів із використанням

сучасного обладнання, і установлення взаємозв'язків між магнітною та електронною підсистемами матеріалів. Автором було отримано низку **нових** результатів, а саме:

1. Автор вперше виявив аномальну поведінку температурних залежностей електроопору, гігантський додатний магнітоопір до 3033% у полі 140 кЕ та сильну анізотропію електричного транспорту в твердому розчині $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$, що автор пояснює впливом внутрішнього магнетизму фази α -BiMn на електропровідність вісмутової матриці в рамках багатозонної теорії.
2. Автор вперше встановив аномальну поведінку температурної залежності верхнього критичного поля для сполуки з високим вмістом гадолінію $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,9$), яка є несприятливою надпровідникам з ізотропним s-хвильовим куперівським спарюванням та слабкою електрон-фононою взаємодією.
3. За допомогою методу мікроконтактної спектроскопії андреевського відбиття автор вперше довів, що в $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$ реалізується нетрадиційний механізм надпровідного спарювання, відмінний від характерного для звичайних (s-хвильових) надпровідників.
4. Автор вперше спостеріг аномальну температурну залежність верхнього критичного поля для $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ у слабких полях, яка принципово відрізняється від таких залежностей в класичних надпровідниках, вказуючи на специфічний механізм надпровідності в цьому матеріалі.
5. Автором була вперше встановлена наявність одно- та двоцілінних спектрів андреевського відбиття в точкових контактах Au-EuFeAsO_{0,85}F_{0,15}, що автор пояснює анізотропною $s\pm$ -симетрією надпровідного параметра порядку в цій сполуці.
6. Автор вперше довів, що в рідкісноземельних боридах родію $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$ та $0,6$) та $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ перехід в надпровідний стан

відбувається з феримагнітного або феромагнітного, а зі зниженням температури відбувається перехід в антиферомагнітний стан без руйнування надпровідності.

7. Автор вперше виявив аномальну поведінку залежності верхнього критичного поля та залежностей надпровідної щільності від температури і магнітного поля в рідкісноземельних бориди родію $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$ та $0,6$), $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ та $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$), непритаманну звичайним синглетним надпровідникам. Автор робить висновок, що аномальна поведінка цих залежностей свідчить про існування нетрадиційного механізму надпровідного спарювання.
8. Автор вперше виявив і дослідив ефект Воллебена (“парамагнітний” ефект Мейснера) нижче температури надпровідного переходу в рідкісноземельних бориди родію, як в магнітних сполуках $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ ($x = 0,2, 0,3, 0,4$ та $0,6$), так і в немагнітному матеріалі YRh_4B_4 .
9. Автор виявив перехід від піппардівської нелокальної межі при $T \ll T_c$ до лондонівської локальної межі поблизу T_c у дибориді магнію MgB_2 .

Практичне значення одержаних результатів.

Рідкісноземельні бориди родію з диспрозієм та халькогеніди молібдену з гадолінієм, властивості яких вивчаються в дисертації, можуть бути кандидатами в триплетні надпровідники, які можуть використовуватись в спітроніці внаслідок бездисипативного переносу струму поляризованими за спіном куперівськими парами. Також такі надпровідники можуть бути використані для створення стабільних у часі та стійких до зовнішніх впливів станів Майорани, які пропонується використовувати при розробці топологічних квантових комп'ютерів. Дослідження пніктиду $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ та дибориду магнію MgB_2 важливе при пошуку матеріалів з високими температурами надпровідного переходу та високими критичними магнітними полями, завдяки чому їх можна буде використовувати для застосування в машинобудуванні, енергетиці,

космічній та інших галузях. Високі значення магнітоопору та коерцитивної сили можуть сприяти використанню твердого розчину $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ одночасно в якості датчику магнітного поля та як високотемпературний постійний магніт.

Зауваження до дисертаційної роботи.

1. На мій погляд, автор у підрозділі 2.5 недостатньо проаналізував, до яких фізичних ефектів приводить перехід від піппардівської нелокальної межі до лондонівської локальної межі у дибориді магнію MgB_2 (наприклад, оцінки глибини проникнення магнітного поля). Такі оцінки представляли б наукову цінність, оскільки є можливість описати неперервний перехід між локальними та нелокальними межами з використанням експериментальних параметрів.
2. У підрозділі 5.4 при описі спектрів точкових контактів $\text{Au-EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ з однощілинними та двощілинними характеристиками автор не указує, чи є чіткі умови експерименту, при яких мікроконтактний спектр $\text{Au-EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ є однощілинним, а при зміні цих умов спектр стає двощілинним.
3. Одним з висновків розділу 4 дисертації є твердження, що аномальна поведінка температурної залежності електричного опору матеріалу $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ в порівнянні з чистим вісмутом зумовлена впливом внутрішнього магнетизму αBiMn фази на електропровідність вісмутової матриці і може бути пояснена в рамках багатозонної теорії. У розділі 3.5 дисертації автор наводить досить повний опис багатозонної структури вісмуту, причому цей опис доведено до чисельних значень енергій. Однак, автор не використовує наведеного опису для побудови своєї моделі процесу, а тільки обмежується наведеним вище твердженням про можливість такого пояснення. Пояснення виглядає правдоподібно, але чисельна модель процесу значно укріпила би висновки розділу 4.
4. На мій погляд, автор міг би у вступних підрозділах розділів дисертації навести основні положення теорій нетрадиційного спарювання. Я вважаю, що

такий опис сприяв би кращому розумінню матеріалу, викладеному у дисертації.

5. На мій погляд, в підрозділі дисертації 2.2, при описі структурної нестійкості у ґратці MgB_2 поблизу температури надпровідного переходу, умови експерименту не указані чітко. Зокрема, не указано, чи була можливість вимірювати зміни обох параметрів ґратки a та c послідовно, але протягом одного циклу вимірів. Такі виміри дозволили б узнати, чи існує кореляція між змінами параметрів ґратки a та c (наприклад, якщо параметр a збільшується, то параметр c може також якось змінюватись). Такі дані допомогли би описати механізм появи структурної нестійкості.

Наведені зауваження не впливають на загальну позитивну і високу оцінку дисертації. Науковий рівень дисертації є високим, отримані результати не викликають сумніву щодо їх достовірності, а висновки роботи є обґрунтованими.

Загальна оцінка та висновок.

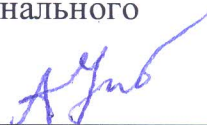
Дисертаційна робота А. В. Терехова «Електронні, магнітні та надпровідні властивості мультифункціональних матеріалів на основі перехідних та рідкісноземельних елементів» є оригінальною, самостійною та завершеною науковою працею, яка побудована на великій за обсягом та ретельній роботі. В дисертаційній роботі було вирішено важливу проблему фізики твердого тіла, а саме: встановлено вплив внутрішнього магнетизму та багатозонної електронної структури на походження аномальних електричних властивостей та нетрадиційних механізмів надпровідності у мультифункціональних матеріалах на основі перехідних і рідкісноземельних елементів в залежності від температури та магнітного поля. Отримані дисертантом результати та висновки суттєво розширюють існуючі уявлення про співіснування магнетизма та надпровідності та пов'язані з ними фізичні ефекти у матеріалах на основі перехідних і рідкісноземельних елементів. В цьому полягає **фундаментальне** значення отриманих в дисертації результатів.

Положення і результати, які були винесені до захисту кандидатської дисертації А. В. Терехова, не виносяться до захисту докторської дисертації.

Оцінюючи дисертацію в цілому, вважаю, що за своїм змістом та оформленням, актуальністю тематики, обґрунтованістю і достовірністю висновків, новизною одержаних результатів та їх науковим і практичним значенням, дисертація А. В. Терехова «Електронні, магнітні та надпровідні властивості мультифункціональних матеріалів на основі перехідних та рідкісноземельних елементів» повністю задовольняє вимогам до докторських дисертацій, зокрема, п. 7–9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою Кабінету міністрів України від 17 листопада 2021 р., №1197 «Деякі питання присудження (позбавлення) наукових ступенів» (із змінами, внесеними згідно з Постановами Кабінету міністрів України № 502 від 19.05.2023 та № 507 від 03.05.2024), та вимогам до оформлення дисертації, затвердженими наказом Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 №40 (зі змінами), а її автор Терехов Андрій Валерійович заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла.

Офіційний опонент

професор кафедри фізики низьких температур
фізичного факультету Харківського Національного
університету імені В. Н. Каразіна,
доктор фіз.-мат. наук



Олександр ГРИБ

Підпис професора кафедри фізики низьких температур фізичного факультету Харківського Національного університету імені В. Н. Каразіна, доктора фізико-математичних наук Гриба Олександра Миколайовича засвідчую.

Начальник відділу кадрів
Харківського Національного
університету імені В. Н. Каразіна



Олена ГРОМИКО