

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 дисертації

В сучасній фізиці конденсованого стану значна увага приділяється металевим сполукам, в яких при низьких температурах співіснують надпровідний стан і магнітне упорядкування різного типу, а також, металевим системам, в яких є т.з. багатозонна надпровідність, що проявляється в існуванні кількох типів надплинних електронних конденсатів і кількох щілин в енергетичному спектрі електронних збуджень з конденсату. Саме дослідженню таких об'єктів і виявленню їх аномальних електронних властивостей присвячена дисертаційна робота А.В. Терехова.

В даній дисертації досліджуються мультифункціональні матеріали на основі перехідних та рідкісноземельних елементів, зокрема такі, в яких надпровідність співіснує із магнітним упорядкуванням, визначаються їх магнітні і електронні транспортні властивості на постійному та змінному струмі та встановлюється зв'язок між типами магнітного і надпровідного упорядкування. Зокрема, на основі проведених експериментів передбачено можливість триплетного куперівського спарювання електронів з ненульовим спіном куперівських пар. Також, для деяких з досліджених в даній роботі сполук характерним є двокомпонентний надпровідний стан, що проявляється, зокрема, в існуванні двох енергетичних щілин у досліджених мікроконтактних спектрах електронних збуджень з надплинного конденсату.

Можна відзначити, що в роботі А.В. Терехова досліджуються матеріали, які знаходяться в центрі уваги сучасної фізики конденсованого стану, оскільки дослідження нових типів надпровідних матеріалів відкривають шляхи до глибшого розуміння фундаментальних механізмів надпровідності і вказують на перспективи нових технологічних застосувань. Вивчення таких систем має не лише фундаментальне, але й прикладне значення. Поєднання надпровідності з

магнетизмом закладає основу для розвитку нового напрямку — надпровідної спітроніки, що поєднує переваги безвтратного перенесення заряду та спінових ступенів свободи електрона. Це може привести до створення енергоефективних елементів пам'яті, логічних елементів та сенсорів нового покоління. Окрім того, в таких системах можуть реалізуватися топологічні стани надпровідного конденсату, включно з майоранівськими ферміонами, що є одним із найперспективніших напрямів у галузі квантових обчислень.

Не менш важливим об'єктом досліджень є багатозонні надпровідники. На відміну від класичних надпровідників, де куперівські пари формуються в межах однієї електронної зони, у багатозонних системах (таких як MgB_2 , залізовмісні пніктиди та халькогеніди) до надпровідності залучено кілька електронних зон, що приводить до утворення кількох надпровідних щілин в спектрі електронних збуджень з надплинного конденсату. Це зумовлює унікальні властивості таких матеріалів: квантові інтерференційні ефекти між надплинними конденсатами різних електронних зон, анізотропію надпровідного стану, підвищену критичну температуру, специфічний характер взаємодії з магнітним полем та відмінні транспортні характеристики. Практичний інтерес до багатозонних надпровідників зумовлений, також, їхнім потенціалом для створення потужних магнітів, високочутливих сенсорів, елементів квантової електроніки.

Таким чином, дослідження, проведені в даній дисертаційній роботі є дуже **актуальними** і важливими для фундаментальної і прикладної фізики.

Структура дисертації, основні наукові результати

Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 297 найменувань. Дисертація містить 108 рисунків та 3 таблиці. Повний обсяг – 326 сторінок.

У **вступі** обґрунтовується актуальність теми досліджень, викладено мету та задачі роботи, сформульовано основні результати, які винесено на захист, розглянута їх наукова та практична цінність, наведено дані щодо структури та обсягу дисертації.

У **першому розділі** розглянуто методи експериментального дослідження, що були застосовані у даній роботі, а саме: а) резонаторний метод для дослідження високочастотних транспортних властивостей провідних матеріалів; б) мікроконтактна спектроскопія андреевського відбиття для визначення величини надпровідної щілини та її залежності від температури та магнітного поля; в) методика дослідження температурних та магнітопольових залежностей

теплоємності (релаксаційна методика); г) чотириконтактна методика дослідження електроопору на змінному струмі в магнітному полі різної орієнтації); д) вібраційна методика вимірювань магнітного моменту та динамічної магнітної сприйнятливості на комерційній установці PPMS-9T (виробництва фірми «Quantum Design», США); е) методика вимірювання магнітного моменту маленьких зразків в слабких магнітних полях на комерційному вібраційному магнітометрі на основі надпровідного квантового інтерферометру (VSM SQUID-магнітометр). Дослідження проводилися в широкому інтервалі температур від 1,5 до 300 К та магнітних полях до 9 Тл.

У **другому** розділі приведені результати вимірювань поверхневого опору надпровідної сполуки MgB_2 при різних температурах і частотах в радіочастотному діапазоні (9–110 МГц). Спостережена структурна нестійкість поблизу критичної температури надпровідного переходу $T_c \approx 39,5$ К, яка проявляється на температурній залежності поверхневого опору $R_s(T)$ і незвична частотна залежність $R_s(f)$ при $T < T_c$.

У **третьому** розділі приведені результати комплексного дослідження структурних, магнітних та електричних характеристик твердого розчину $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$ - матеріалу, який одночасно є сильним магнетиком (високі значення коерцитивної сили) та має великий додатний електричний магнітоопір при низьких температурах. Виявлено немонотонну поведінку температурних залежностей електроопору та високий додатний магнітоопір (до 3033% у полі 140 кЕ) та сильну анізотропію електропровідності.

У **четвертому** розділі представлено результати вимірювань магнітних та електричних властивостей, а також дослідження надпровідної щілини за допомогою мікроконтактної спектроскопії андреєвського відбиття в халькогенідах молібдену з гадолінієм $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x = 0,5, 0,7$ та $0,9$). За даними, взятими з температурних залежностей електроопору в різних магнітних полях, побудовано температурні залежності верхнього критичного поля $H_{c2}(T)$, які помітно відрізняються від теоретичних залежностей в класичній моделі ВГХ (Вертхаммер, Гельфанд, Хюенберґ). Мікроконтактна спектроскопія андреєвського відбиття застосовувалася для отримання інформації про величину надпровідної щілини в $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8$. Шляхом порівняння мікроконтактних спектрів з теорією БТК (Блондера-Тінкхама-Клапвіка) встановлено аномально мале значення величини надпровідної щілини Δ , а саме: $2\Delta/k_B T_c \approx 3,1$, що є меншим за значення 3,52, передбачене теорією БКШ для традиційних надпровідників зі слабким зв'язком.

П'ятий розділ дисертації присвячено визначенню особливостей характеристик надпровідного стану $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$, що відноситься до класу залізовмісних пніктидів. З експериментів по вимірюванню температурних залежностей електричного опору та магнітної сприйнятливості на змінному струмі в магнітних полях, побудовано температурні залежності верхнього критичного поля $H_{c2}(T)$ в $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$. Залежність $H_{c2}(T)$ на початковій ділянці має додатну кривизну замість лінійної поведінки характерної для класичних надпровідників. За допомогою мікроконтактної спектроскопії андреєвського відбиття досліджено поведінку надпровідного параметра порядку Δ в сполуці $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$. Отримано dI/dV спектри точкових контактів $\text{Au-EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$ з явно вираженими однощілинними та двощілинними характеристиками. Обговорюється природа виникнення одно- та двощілинних спектрів і можлива симетрія параметру порядку надпровідного стану в цій сполуці.

В **шостому** розділі детально досліджено особливості співіснування надпровідності та магнетизму з некомпенсованим магнітним моментом (феримагнетизм) в сполуках рідкісноземельних боридах родію з диспрозієм $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$. Досліджені температурні залежності намагніченості і мікроконтактні спектри андреєвського відбиття в цих сполуках. Встановлено співіснування надпровідності з феримагнітним та антиферомагнітним упорядкуванням. Шляхом порівняння мікроконтактних спектрів з теорією БТК (Блондера-Тінкхама-Клапвіка) знайдено температурні і магнітопольові залежності енергетичної щільності Δ в надпровідному стані. Сформульовано припущення, що надпровідність у феримагнітному стані є триплетною. Для цього класу сполук також спостережено парамагнітний ефект Мейснера (ефект Воллебена).

В **сьомому** розділі досліджуються особливості співіснування надпровідності та феромагнетизму в сполуках $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$, а також проводиться аналіз того, як заміна одного магнітного рідкісноземельного іона Dy на інший – Er – впливає на надпровідні характеристики $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$). В сполуці $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ виявлено суттєву анізотропію температурних залежностей електроопору та верхнього критичного магнітного поля, з максимальним пригніченням надпровідності при нахилі зовнішнього магнітного поля відносно транспортного струму під кутом $\varphi = 45^\circ$. Показано, що зміна нахилу поля не впливає на нормальний стан, а виявлені особливості можуть бути пов'язані зі зміною надпровідного стану в нахилених полях.

Виміряно мікроконтактні спектри андреєвського відбиття dV/dI у N-S контактах на основі магнітного надпровідника $Du_{0,6}Y_{0,4}Rh_{3,85}Ru_{0,15}B_4$. Виявлено аномальну поведінку надпровідної щілини у магнітному полі: зі зростанням магнітного поля параметр порядку Δ збільшується, досягаючи максимуму в полях, близьких до верхнього критичного, після чого різко зменшується до нуля. Досліджено температурні залежності електроопору та верхнього критичного поля $H_{c2}(T)$ у сполуках $Du_{1-x}Er_xRh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$ ($x = 0, 0,2, 0,4$) при частковому заміщенні одного магнітного рідкісноземельного елементу Du на інший — Er . Виявлено, що $H_{c2}(T)$ в $Du_{0,8}Er_{0,2}Rh_{3,8}Ru_{0,2}B_4$ має точку перегину при 3 кЕ, яка може бути пов'язана з низькотемпературним магнітним упорядкуванням або більш екзотичним механізмом, зумовленим переходом від звичайної синглетної до триплетної надпровідності.

Ступінь обґрунтованості та достовірності отриманих результатів

Для ефективного вирішення задач, поставлених за мету даної дисертаційної роботи, проводився комплекс досліджень температурних та магнітопольових залежностей електронних, магнітних та теплових властивостей матеріалів. Для цього використовувались сучасні експериментальні методи, такі як: а) резонаторний метод дослідження поверхневого електроопору в радіочастотному діапазоні; б) мікроконтактна спектроскопія андреєвського відбиття для визначення величини надпровідної щілини та її залежності від температури та магнітного поля; в) релаксаційна методика дослідження теплоємності; г) чотириконтактна методика дослідження електроопору д) вібраційна методика вимірювань магнітного моменту та динамічної магнітної сприйнятливості на комерційній установці PPMS-9T (виробництва фірми «QuantumDesign», США); е) квантовий інтерферометр (VSM SQUID-магнітометр). Результати експериментів обраховувались і порівнювались з відомими теоретичними моделями (БКШ, БТК, ВГХ). Отримані результати обговорювались на численних міжнародних конференціях і опубліковані у рейтингових фахових журналах, що входять міжнародні бази даних Scopus та Web of Science. Все це дозволяє вважати отримані результати обґрунтованими і достовірними.

Наукова новизна отриманих результатів

В дисертаційній роботі отримано велику кількість нових фізичних результатів, зокрема:

- Експериментально одержано незвичну частотну залежність поверхневого опору сполуки MgB_2 у надпровідному та нормальному станах, та виявлено структурну нестійкість MgB_2 поблизу критичної температури переходу у надпровідний стан, T_c .
- Вперше спостережено високий додатний магнітоопір (до 3033% у полі 140 кЕ) та сильну анізотропію електричного транспорту в твердому розчині $\text{Bi}_{95,69}\text{Mn}_{3,69}\text{Fe}_{0,62}$.
- Вперше виявлені суттєві розбіжності експериментальних залежностей $H_{c2}(T)$ з мікроскопічною теорією (ВГХ) для надпровідників $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$.
- Вперше встановлено наявність одно- та двох- щілинних спектрів андреєвського відбиття в точкових контактах $\text{Au-EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$.
- Вперше наведено докази, що в рідкісноземельних боридах родію $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ та $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$ надпровідний стан співіснує разом з магнітним упорядкуванням і надпровідність носить нетрадиційний характер (триpletне куперівське спарювання).
- Вперше виявлено ефект Воллебена (“парамагнітний” ефект Мейснера) нижче температури надпровідного переходу в рідкісноземельних боридах родію, який спостерігався 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 .

Наукове та практичне значення отриманих результатів

Досліджувані халькогеніди молібдену з гадолінієм $\text{Gd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Mo}_6\text{S}_8$ та рідкісноземельні борида родію з диспрозієм: $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$, $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$, $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Rh}_{3,8}\text{Ru}_{0,2}\text{B}_4$, як доводиться в даній роботі, є кандидатами у надпровідники з tripletним куперівським спарюванням електронів. Такі надпровідники представляють значний інтерес для задач спінтроники, оскільки надплинний струм в них переносить не тільки заряд, а і спин. Вони можуть давати основу для нового використання надпровідності в сучасній техніці. Інші цікаві можливості для використання представляють матеріали з кількома типами надплинних електронних конденсатів (т.з. багатозонні надпровідники), до яких відносяться досліджувані в даній роботі сполуки MgB_2 та $\text{EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$, які є двозонними надпровідниками. Такі надпровідники можуть відкривати нові перспективи для застосувань у надпровідниковій електроніці завдяки можливим інтерференційним ефектам між хвильовими функціями надплинних електронних конденсатів з різних зон.

Окрім того, як показано в даній роботі, 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, який може замінити вище кімнатних температур дороговартісні магніти на базі рідкісноземельних елементів.

Повнота викладення наукових результатів в опублікованих працях

Основні результати дисертаційної роботи достатньо повно викладені в опублікованих 22 статтях в провідних фахових наукових журналах та представлені на численних вітчизняних та міжнародних конференціях. Автореферат повністю відображає зміст дисертації і основні її результати.

Зауваження та побажання

- 1) На Рис. 2.10 показана температурна залежність показника n степеневій функції, що описує вимірювану частотну залежність поверхневого опору $\text{MgB}_2 R_s(f) \sim f^n$ в радіочастотному діапазоні. Отримана залежність $n(T)$ потребує більш детального аналізу і пояснень, оскільки зазвичай на високих частотах у надпровідниках має місце степенева залежність поверхневого опору із показниками $n(T) = 2$ при $T < T_c$ та $n(T) = 0,5$ при $T > T_c$ (в нормальному стані).
- 2) На Рис. 4.9 зображені мікроконтактні спектри отримані в експерименті на контакті $\text{Gd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_6\text{S}_8\text{--Ag}$ і теоретична залежність в рамках теорії БТК з параметрами, що вибиралися для кращого фітування експерименту. Проте, як видно з цього рисунку, фітування далеко від ідеального, і тому постає питання: наскільки вірно визначений параметр щілини Δ , тим більш, що він виявився аномально малим ($2\Delta/k_B T_c \approx 3,1$, що є меншим за БКШ величину 3,52 для традиційних надпровідників зі слабким зв'язком).
- 3) В розділі 5 досліджено мікроконтактні спектри надпровідного пніктиду в контакті $\text{Au--EuFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$, і шляхом фітування теоретичною залежністю моделі БТК визначено величину двох надпровідних щілин Δ_s та Δ_l . На сторінці 187 дисертації сказано, що для різних контактів ці щілини при низьких температурах варіювались в широких інтервалах, а саме: $2\Delta_s / k_B T_c = 2,2\text{--}4,7$ та $2\Delta_l / k_B T_c = 5,1\text{--}11,7$. Тому виникає питання: для яких значень щілин з цих інтервалів побудовані температурні залежності, представлені на Рис. 5.12 та Рис. 5.13, і чи будуть ці залежності такими ж для інших контактів з іншими значеннями щілин Δ_s та Δ_l . Окрім того, на цих рисунках пунктиром показано «теорію БКШ». При цьому, мабуть, мається на увазі функція БКШ, помножена

на якийсь нормуючий коефіцієнт, оскільки для цих кривих $2\Delta(0) / k_B T_c$ відмінна від значення 3,52, передбаченого теорією БКШ.

4) В розділі 6 досліджується співіснування надпровідності і магнітного упорядкування – феримагнітного та антиферомагнітного (при низьких температурах) в сполуці $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$. При цьому, робиться припущення про триплетний характер надпровідного стану. Таке припущення виглядає дуже цікавим, проте потребує більш ретельного аналізу і доказів, зокрема - в процесах, пов'язаних із переносом спіну надплинним струмом. Між тим, на мій погляд, представлена на Рис. 6.12 немонотонна залежність параметра порядку Δ від магнітного поля, з максимумом в полі H_{max} , теж може розглядатись як аргумент на користь триплетного спарювання.

5) В розділі 7 немонотонна (із максимумом) залежність параметра порядку $\Delta(H)$ від магнітного поля за температури $T = 1,6$ К, представлена на Рис. 7.11 для сполуки $\text{Dy}_{0,6}\text{Y}_{0,4}\text{Rh}_{3,85}\text{Ru}_{0,15}\text{B}_4$, на мій погляд, теж може бути пов'язана із триплетним куперівським спарюванням, для якого магнітне поле в певному інтервалі значень може бути сприятливим для утворення триплетних куперівських пар. Однак, як і у попередньому розділі для спорідненої сполуки $\text{Dy}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{Rh}_4\text{B}_4$, доказ існування триплетного спарювання потребує більш глибокого аналізу і додаткових експериментів із переносу спіну надплинним струмом.

Зроблені зауваження не носять принципового характеру, не ставлять під сумнів основні положення, що виносяться на захист і не зменшують загальну позитивну оцінку дисертації.

Загальний висновок

Дисертаційна робота А. В. Терехова «Електронні, магнітні та надпровідні властивості мультифункціональних матеріалів на основі перехідних та рідкісноземельних елементів» присвячена всебічному дослідженню фізичних властивостей мультифункціональних матеріалів на основі перехідних та рідкісноземельних елементів. Отримані результати представляють значний інтерес для фізики твердого тіла і вказують на шляхи можливого застосування досліджених матеріалів в сучасній електроніці, спінтроніці та квантових технологіях. Матеріали дисертації повністю відображені в опублікованих статтях, які відповідають вимогам до публікацій по матеріалам дисертаційних робіт на здобуття наукового ступеня доктора наук, а також пройшли апробацію на міжнародних фахових наукових конференціях.

На моє переконання, дисертаційна робота А. В. Терехова за своєю актуальністю, науковою новизною, обґрунтованістю, науковою та практичною цінністю одержаних результатів відповідає всім вимогам ДАК МОН України що висуваються до дисертацій на науковий ступень доктора наук, 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 йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук,
старший дослідник, провідний науковий
співробітник відділу надпровідності
Інституту металофізики
Ім. Г.В. Курдюмова НАН України



О.Л. Касаткін

19.09.2025

Підпис д.ф.-м.н. О.Л. Касаткіна засвідчую.

Учений секретар Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України
кандидат фіз.-мат. наук



М.І. Савчук