

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской Академии Наук**

На правах рукописи

Гунбин Антон Викторович

**ЯДЕРНО-РЕЗОНАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ  
ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ  
НА ОСНОВЕ ГАЛЛИЯ**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
профессор Гиппиус Андрей Андреевич

Москва – 2023

## Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Сверхпроводимость и ядерный магнитный резонанс .....	13
1.1 Основы теории БКШ. Симметрия спаривания электронов.....	13
1.2 Сверхпроводимость в методе ЯМР.....	16
1.2.1 Факторы когерентности.....	18
1.2.2 Найтовский сдвиг.....	21
1.2.3 Соотношение Корринги .....	25
1.3 Сверхпроводники с различными типами спаривания по результатам ЯМР-спектроскопии.....	26
Глава 2 Методика .....	41
2.1 Основы методов ядерно-релаксационной спектроскопии .....	41
2.2 Импульсная последовательность ядерно-резонансной спектроскопии. ....	49
2.3 Релаксационные процессы. Продольная и поперечная релаксации.....	51
2.4 Методы измерения времени спин-решеточной релаксации .....	53
Глава 3 ЯМР-спектрометр и методика модернизации .....	56
3.1 Основная схема ЯМР-спектрометра.....	56
3.2 Использование элементной базы спектрометра Bruker MSL-300 .....	57
3.3 Устройство модернизированного ЯМР-спектрометра .....	58
3.4 Сравнительное тестирование модернизированного и исходного спектрометров .....	62
3.5 Разработка ЯМР-датчика для спектрометра.....	64
3.6 Система автоматической настройки ЯМР/ЯКР-датчиков.....	66
3.6 Результаты модернизации спектрометра .....	72
Глава 4 Сверхпроводящее интерметаллическое соединение $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ .....	74

4.1 Кристаллическая и электронная структуры соединения $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ в нормальном и сверхпроводящем состояниях .....	74
4.2 Ядерно-резонансная спектроскопия сверхпроводника $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ .....	79
4.3 Ядерный квадрупольный резонанс в сверхпроводнике $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ .....	83
4.4 Многощелевая сверхпроводимость в соединении $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ .....	87
4.5 Сверхтонкие взаимодействия в соединении $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ .....	91
4.6 Выводы по главе 4 .....	94
Глава 5 Сверхпроводящее интерметаллическое соединение $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ .....	96
5.1 Кристаллическая и электронная структуры $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ в нормальном и сверхпроводящем состоянии .....	100
5.2 Ядерная магнитная резонансная спектроскопия соединения $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ .....	104
5.3 ЯМР молибдена в $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ .....	107
5.3 Исследование $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ методом ядерного квадрупольного резонанса .....	109
5.4 Сверхпроводящая щель в соединении $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ .....	113
5.5 Выводы по главе 5 .....	115
Заключение .....	118
Благодарности .....	120
Список литературы .....	121

## Введение

Галлий образует большое количество интерметаллических соединений с необычными кристаллическими структурами и широким диапазоном физических свойств [1–3]. Например, в соединении  $\text{FeGa}_3$ , допированном Ge, наблюдается квантовая критичность [4];  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  является сверхпроводником с  $T_C = 9,7$  К [5];  $\text{RuGa}_2$  – полупроводник [6]; а  $(\text{La}_x\text{Ce}_{1-x})_{1.33}\text{Pt}_4\text{Ga}_{10}$  проявляет свойства спинового стекла с большой отрицательной константой Вейса [7]. В работе [8] показано, что соединение  $\text{RuGa}_3$  проявляет необычные низкотемпературные электронные свойства, обусловленные наличием примесных состояний внутри запрещенной зоны (in-gap states).

Богатые галлием интерметаллические соединения, содержащие переходные металлы, также обладают сверхпроводимостью. В классе сверхпроводников встречаются такие интерметаллиды как  $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$  ( $T_C = 1,9$  [9]),  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  ( $T_C = 2,2$  К [9]),  $\text{ReGa}_5$  ( $T_C = 2,3$  К [10]),  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  ( $T_C = 9,7$  К [11]),  $\text{Mo}_6\text{Ga}_{31}$  ( $T_C = 8,0$  К [11]),  $\text{V}_8\text{Ga}_{41}$  ( $T_C = 1,5$  К [12]) и  $\text{PdGa}_5$  ( $T_C = 1,5$  К [13]).

Кристаллические структуры перечисленных соединений образованы многогранниками с 9 или 10 вершинами, в которых располагаются атомы галлия. Примечательно, что такие кластерные сверхпроводники демонстрируют зависимость между их структурными особенностями, количеством валентных электронов и температурами сверхпроводящего перехода. При переходе от богатых электронами соединений, таких как  $\text{Rh}_2\text{Ga}_9$ ,  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  и  $\text{ReGa}_5$ , в которых кластеры Ga имеют общие ребра, к фазам с дефицитом электронов  $\text{Mo}_6\text{Ga}_{31}$  и  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ , где кластеры Ga соединены друг с другом исключительно углами, критическая температура увеличивается и достигает максимального значения  $T_C = 9,7$  К в  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ . Такое поведение сверхпроводников одного семейства нуждается в исследовании механизма сверхпроводимости что, в конечном счете, может быть полезным для понимания фундаментальных основ сверхпроводящего состояния.

Изучение таких сверхпроводников также может быть интересно, потому что, по крайней мере, соединение  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  обнаруживает особенности, не

соответствующие стандартной модели Бардина, Купера и Шриффера (БКШ): сильная электрон-фононная связь в сверхпроводящем состоянии [5] и признаки многощелевой сверхпроводимости [14–16]

Сверхпроводящее соединение  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  также обладает интересными для изучения свойствами. Особенностью данного соединения является отклонение его свойств от  $\alpha$ -модели теории БКШ, обнаруженное при измерении теплоемкости [17].

### **Актуальность темы исследования и степень разработанности**

Исследование сверхпроводящих элементов и соединений вызывает большой интерес как с точки зрения прикладного применения, так и с точки зрения изучения фундаментальных процессов физики сверхпроводимости. Особое внимание привлекают материалы, механизм сверхпроводимости в которых отклоняется от теории БКШ.

Переход системы в сверхпроводящее состояние приводит к глубоким преобразованиям электронных свойств, которые могут быть обнаружены методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) или ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР). Ядерно-резонансная спектроскопия позволяет исследовать свойства электронного состояния сверхпроводника на микроскопическом уровне. Методы ядерного резонанса позволяют получить информацию о состоянии спаривания Куперовских пар, симметрии сверхпроводящей щели, а также информацию о свойствах нормального состояния. В частности, наблюдение пика Гебеля-Сликтера на зависимости скорости спин-решеточной релаксации сверхпроводника от температуры является подтверждением отсутствия узлов и линий зануления сверхпроводящей щели в импульсном пространстве. Методы ядерного резонанса применимы для исследования свойств сверхпроводников как в нормальном, так и в сверхпроводящем состояниях.

Семейство сверхпроводящих интерметаллидов, построенных на галлиевых кластерах, заполненных молибденом  $\text{Mo}_{8-x}\text{V}_x\text{Ga}_{41}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) и  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Sb}$ ) вызывает научный интерес с точки зрения необычных свойств в сверхпроводящем состоянии, где обнаруживается отклонение от теории БКШ [18].

В этом соединении предполагается существование многощелевой сверхпроводимости, обнаруженной методом измерения эффекта Холла [19].

Соединения семейства  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{Sb}$ ) обладают критическими температурами перехода в диапазоне от 5 К до 7 К, где наиболее высокая критическая температура 6,6 К наблюдается у соединения  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ , что делает его предпочтительным для исследования [17]. Стоит отметить, что механизм сверхпроводимости этих соединений до сих пор является предметом дискуссии.

Методика ЯМР- и ЯКР-спектроскопии позволяет исследовать как кристаллическую структуру, так и особенности электронных и магнитных свойств соединений  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  и  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  в нормальном и сверхпроводящем состояниях и определить количество, тип и величину сверхпроводящих щелей.

Кристаллическая структура и зонное строение сверхпроводящих соединений на основе галлия ( $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  и  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ ) изучаются на протяжении длительного времени. Механизм сверхпроводимости данных соединений вызывает разногласия относительно соответствия модели БКШ и многощелевой сверхпроводимости.

Различные методы исследования указывают как на сверхпроводимость с одной щелью [20], так и на многощелевую сверхпроводимость [15], что вызывает дополнительный интерес в исследовании данных образцов.

Исследования в данном направлении указывают на существование  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -типов сверхпроводящих щелей в зависимости от механизма спин-решеточной релаксации, что находит отражение в виде наличия или отсутствия пика когерентности на зависимости скорости спин-решеточной релаксации от температуры и в типе температурной зависимости спин-решеточной релаксации в сверхпроводящем состоянии. Так в работе [21] подтверждается  $s$ -тип в соединении  $\text{CeRu}_2$ , в  $\text{MgB}_2$  обнаружен Гебель-Сликтеровский пик [22], указывающий на  $s$ -тип симметрии спаривания. Отсутствие пика когерентности спин-решеточной релаксации  $\text{NpPd}_5\text{Al}_2$  в работе [23] указывает на  $d$ -тип, как и соответствующее  $d$ -типу поведение спин-решеточной релаксации в соединении  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  [24]. Представителем сверхпроводников  $p$ -типа является  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [25], что также подтверждается методами ядерно-резонансной спектроскопии.

По аналогии с другими сверхпроводящими соединениями с помощью ядерно-резонансных методов может быть определена симметрия спаривания электронов в сверхпроводящем состоянии галлиевых сверхпроводников  $\text{Mo}_8\text{Ga}_4$  и  $\text{Mo}_4\text{Ga}_2\text{Sb}$ , что до сих пор не проводилось.

### Цели и задачи

Целью данной работы является исследование и анализ особенностей кристаллической и электронной структур сверхпроводящих соединений на основе кластеров галлия  $\text{Mo}_8\text{Ga}_4$  и  $\text{Mo}_4\text{Ga}_2\text{Sb}$  методами ядерно-резонансной спектроскопии. В соответствии с поставленной целью в работе были поставлены следующие задачи:

1. Разработать методику модернизации ЯМР-спектрометра Bruker MSL-300 для перехода с аналоговой на цифровую базу с целью повышения качества получаемых спектров.
2. Провести исследование сверхпроводящих соединений  $\text{Mo}_4\text{Ga}_2\text{Sb}$  и  $\text{Mo}_8\text{Ga}_4$  в нормальном и сверхпроводящем состояниях при различных температурных режимах.
3. Проанализировать поведение спин-решеточной релаксации в зависимости от температуры сверхпроводящих соединений  $\text{Mo}_4\text{Ga}_2\text{Sb}$  и  $\text{Mo}_8\text{Ga}_4$  на ядрах  $^{69,71}\text{Ga}$  и определить тип симметрии спаривания электронов.

### Научная новизна

На спектрах, впервые полученных методом ЯКР для  $\text{Mo}_4\text{Ga}_2\text{Sb}$ , определяется наличие четырех неэквивалентных позиций галлия в кристаллической структуре. Позиции галлия характеризуются разными значениями ГЭП, что выражается в виде линий с различающимися частотами ЯКР, и эти линии попарно идентифицируются для каждого изотопа  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$ .

В соединении  $\text{Mo}_4\text{Ga}_2\text{Sb}$  обнаружена двухщелевая сверхпроводимость, определены энергии щелей и их симметрия. Так же по результатам спин-спиновой

релаксации обнаружены магнитные осцилляции, вызванные наличием локального магнитного поля на ядрах галлия.

Для сверхпроводящего соединения  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  установлены однощелевая сверхпроводимость и существование поверхностной сверхпроводящей фазы. В сверхпроводящем состоянии определена симметрия сверхпроводящей щели  $s$ -типа исходя из результатов измерения скорости спин-решеточной релаксации.

Впервые методом ЯМР-спектроскопии обнаружены и исследованы две позиции Ga в кристаллической структуре, обладающие низким значением градиента электрического поля (ГЭП) относительно других позиций.

ЯКР-спектрометрией обнаружены две группы пиков, соответствующие семи позициям галлия для каждого из изотопов  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  с высоким значением ГЭП в структуре соединения  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ .

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Сверхпроводники на основе галлия и молибдена представляют собой семейство новых сверхпроводников, свойства которых до сих пор вызывают споры и разногласия.

Несмотря на новизну синтезированных образцов, уже проведено большое количество термодинамических, транспортных и микроскопических исследований, по результатам которых сверхпроводимость в представленных сверхпроводниках определяется как однощелевая или многощелевая в зависимости от метода исследования [15,16,19,20].

Результаты, полученные в ходе проведения работы, позволяют однозначно объяснить сверхпроводимость и существование одной сверхпроводящей щели и поверхностной фазы в  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  и двух сверхпроводящих щелей в  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ . Таким образом, ядерно-резонансная спектроскопия позволяет определить тип и количество сверхпроводящих щелей в сложных интерметаллических соединениях, образованных на основе кластеров галлия.

В процессе работы была также разработана методика модернизации ЯМР-спектрометра Bruker MSL-300, что позволило привести устаревшее оборудование



к современным стандартам ядерно-резонансной спектроскопии с минимальными затратами.

В дополнение к модернизации спектрометра, был спроектирован и изготовлен датчик с возможностью автоматической настройки резонансного контура датчика с помощью электромеханической надстройки.

### **Методология и методы исследования**

В работе применялись ядерно-резонансные методы, такие как ядерный магнитный резонанс и ядерный квадрупольный резонанс. Основные результаты получены исходя из анализа спин-решеточной и спин-спиновой релаксационных зависимостей, и температурной зависимости спектральных характеристик.

### **Положения выносимые на защиту**

1. Методом ЯКР на ядрах галлия подтверждены 4 неэквивалентные позиции галлия в кристаллической структуре  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ .
2. В соединении  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  обнаружена двухщелевая сверхпроводимость  $s$ -типа, с величинами щелей равными 13 К и 6 К.
3. В соединении  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  установлена высокая симметрия электронной структуры на двух позициях Ga в кубоктаэдрическом и октаэдрическом окружении, что значительно выделяет их относительно других позиций с низкой симметрией.
4. На основании анализа спин-решеточной релаксации на ядрах  $^{69,71}\text{Ga}$  в соединении  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  идентифицирована однощелевая сверхпроводимость  $s$ -типа.
5. На основании анализа температурной эволюции спектра ЯКР и зависимости скорости спин-решеточной релаксации от температуры в соединении  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  обнаружены сверхпроводящая основная объемная и поверхностная фазы, со значениями щели 38,1 К и 22,2 К, соответственно.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность результатов работы подтверждается высокой воспроизводимостью результатов, полученных с помощью высокоточного измерительного оборудования и признанием результатов работы, опубликованных в виде статей в рецензируемых высокорейтинговых журналах.

Результаты работы были представлены на 5 международных конференциях: VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism», XIX Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления» ФИАН, International Conference “Functional Materials” ICFM-2021, молодежного научного форума «Ломоносов-2021» и II Международной конференции г. Черногловка в виде стендовых и устных докладов, тезисы которых были опубликованы в соответствующих сборниках.

### Публикации автора по теме работы

#### Статьи в рецензируемых журналах:

A1. Zhurenko, S.V., Tkachev, A.V., **Gunbin, A.V.**, Gippius A.A. Upgrade of a Bruker NMR Spectrometers Using a Modern Digital Base. *Instruments and Experimental Techniques*, 64, 427–433 (2021). <https://doi.org/10.1134/S0020441221020202>.

A2. A.A. Gippius, **A.V. Gunbin**, D.A. Iarygina, A.V. Tkachev, S.V. Zhurenko, V.Yu. Verchenko, D.S. Plenkin, A.V. Shevelkov. Microscopic properties of  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  intermetallic superconductor in normal and superconducting states as evidenced by NMR and NQR spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 927, 2022, 166970, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166970>.

A3. A.A. Gippius, **A.V. Gunbin**, A.V. Tkachev, S.V. Zhurenko, D.I. Fazlizhanova, S.A. Kuzmichev, T.E. Kuzmicheva, V. Yu. Verchenko, A.V. Shevelkov. Inherent surface superconducting phase in the  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  single-gap bulk superconductor as seen by nuclear resonance and tunneling spectroscopy. *Intermetallics*, Volume 163, 2023, 108063, ISSN 0966-9795, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.108063>.

#### Тезисы докладов в сборниках:

1. *Two-gap superconductivity in  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  intermetallic superconductor as evidenced by NMR and NQR-spectroscopy.* Gippius A.A., Tkachev A.V., Zhurenko S.V.,

Gunbin A.V., Iarygina D.A., Verchenko V.Yu, Shevelkov A.V., в сборнике Book of Abstracts VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» August 22–26, 2022, Kazan, Russia, место издания Kazan, Russia, том 1, тезисы, с. 228-229.

2. *Исследование сверхпроводящего интерметаллида  $Mo_4Ga_{20}Sb$  в нормальном и сверхпроводящем состоянии методом ЯМР- и ЯКР-спектроскопии.* Гунбин А.В., Журенко С.В., Ярыгина Д.А., Ткачев А.В., Гиппиус А.А., Верченко В.Ю., Шевельков А.В., в сборнике СБОРНИК ТЕЗИСОВ: XIX Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления» ФИАН, г. Москва 26 мая 2022 г, издательство Автономная некоммерческая организация Ижевский институт компьютерных исследований (Ижевск), тезисы, с. 136-138.

3. *Multigap superconductivity and electron correlations in  $Mo_8Ga_{41}$  and  $Mo_4Ga_{20}Sb$  as seen by nmr and nqr spectroscopy.* Gunbin A.V., Tkachev A.V., Zhurenko S.V., Gippius A.A., Verchenko V.Yu, Shevelkov A.V., в сборнике International Conference “Functional Materials” ICFM-2021 BOOK OF ABSTRACTS, место издания V. I. Vernadsky Crimean Federal University Russia, Crimea, Alushta, тезисы, с. 59-60.

4. *Исследование сверхпроводящих свойств  $Mo_4Ga_{20}Sb$  методом ядерного квадрупольного резонанса.* Ярыгина Д.А., Журенко С.В., Ткачев А.В., Гунбин А.В., Мазитова Д.И., Верченко В.Ю., Гиппиус А.А., в сборнике Физика конденсированных состояний: сб. тезисов II Международной конференции (31 мая – 4 июня 2021 года, Черногоровка), издательство Российская академия наук (Москва), тезисы, с. 376-376.

5. *Исследование интерметаллического сверхпроводника  $Mo_4Ga_{20}Sb$  методами ядерного резонанса.* Ярыгина Д.А., Журенко С.В., Ткачев А.В., Гунбин А.В., Мазитова Д.И., Верченко В.Ю., в сборнике Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2021», издательство ООО "МАКС Пресс" (Москва).

6. *Ядерно-резонансная спектроскопия интерметаллического сверхпроводника  $Mo_8Ga_{41}$ .* Гунбин А.В., Гиппиус А.А., Ткачев А.В., Журенко С.В.,

Мазитова Д.И., в сборнике Физика конденсированных состояний: сб. тезисов II Международной конференции (31 мая – 4 июня 2021 года, Черноголовка), издательство Российская академия наук (Москва), тезисы, с. 232-232.

### **Личный вклад**

В основе диссертационной работы лежат результаты научных исследований, проведенных лично автором или при его непосредственном участии в эксперименте и анализе полученных данных во время обучения в аспирантуре ФИАН в период с 2019 по 2023 гг.

Личный вклад автора заключается в анализе и систематизации литературных данных, подготовке и проведении экспериментальной работы, обработке и интерпретации полученных результатов, участии в подготовке публикаций по теме диссертации и представлении устных и стендовых докладов на научных конференциях.

## Глава 1 Сверхпроводимость и ядерный магнитный резонанс

### 1.1 Основы теории БКШ. Симметрия спаривания электронов

Микроскопическая теория сверхпроводимости в металлах, созданная в 1957 году Бардином, Шриффером и Купером (БКШ) объясняет, что при температуре ниже критической в сверхпроводниках электроны проводимости группируются в пары [26]. В нормальных металлах поведение электронов описывается теорией свободных электронов, где электроны как свободные частицы и ионы играют ограниченную роль в сверхпроводимости. Теория БКШ описывает взаимодействие электронов в сверхпроводящем состоянии как Куперовскую пару.

Куперовская пара представляет собой связанное состояние двух электронов с антипараллельными направлениями спинов ( $\uparrow\downarrow$ ), так что общий спин пары целый и равен нулю ( $S = 0$ ), что позволяет Куперовским парам образовывать конденсат Бозе-Эйнштейна и проводить ток без рассеивания. Этот случай соответствует синглетному спариванию в сверхпроводнике  $s$ -типа [27,28].

Образование Куперовских пар приводит к изменениям в энергетическом спектре системы – появляется характерный разрыв, представляющий собой сверхпроводящую щель (рисунок 1.1). Вид и форма сверхпроводящей щели связаны с симметрией спаривания электронов.

Связь спаренных электронов  $2\Delta$  (энергия необходимая для разрыва Куперовской пары) в теории БКШ определяется следующим выражением:

$$2\Delta = 3,52k_B T_C \quad (1.1)$$

В импульсном пространстве сверхпроводник  $s$ -типа имеет изотропную сверхпроводящую щель. Все элементарные сверхпроводники и некоторые соединения обладают  $s$ -типом симметрии спаривания (рисунок 1.1). Для традиционных сверхпроводников с  $s$ -типом спаривания выполняется отношение (1.1). Два электрона в паре характеризуются противоположными волновыми векторами  $\vec{k}$  и  $-\vec{k}$  [29].

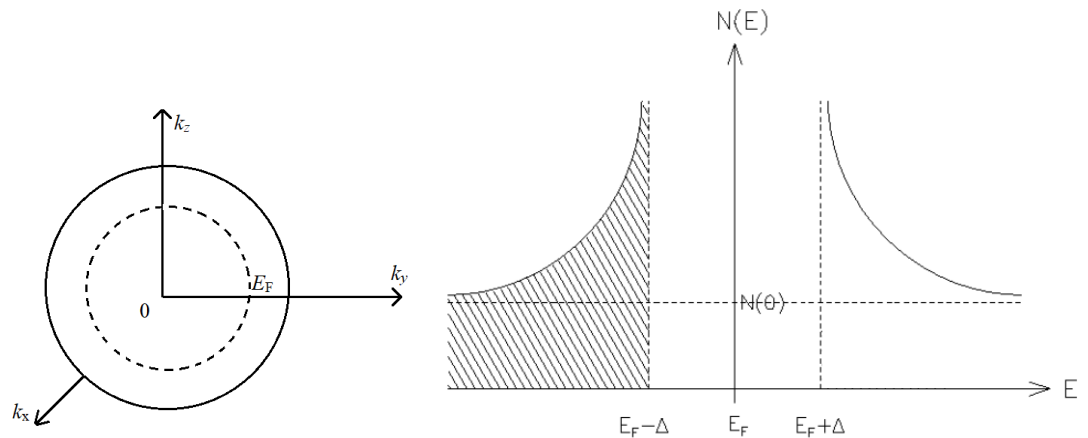


Рисунок 1.1 – Изотропная сверхпроводящая щель  $s$ -типа (сплошная линия) и сферическое изображение уровня Ферми (пунктир). Справа: плотность состояний, соответствующая традиционному сверхпроводнику.

Волновая функция, описывающая Куперовскую пару, имеет спиновую и орбитальную (пространственную) составляющие. Компонента спина может быть, как синглетной ( $S = 0$ ), так и триплетной ( $S = 1$ ). Переход в сверхпроводящее состояние сопровождается понижением симметрии, вызываемым макроскопической фазовой когерентностью при температуре ниже  $T_C$  [27].

В случае отклонения от модели БКШ, спаривание электронов описывается не слабым электрон-фононным взаимодействием, а другими механизмами, например, обменом спиновыми флуктуациями или нефононным механизмом сверхпроводимости.

Сверхпроводники с иным типом спаривания ( $p$ -,  $d$ -) демонстрируют анизотропию сверхпроводящей щели, поэтому в различных областях зоны Бриллюэна фаза параметра порядка будет отличаться. Если в местах пересечения этих фазовых областей присутствует поверхность Ферми, то величина сверхпроводящей щели на этих пересечениях фаз будет равна нулю. Эти области на поверхности Ферми называются узлами (линиями зануления) [29].

Несмотря на отклонение от теории БКШ, такие сверхпроводники сохраняют присущие им свойства (нулевое сопротивление, идеальный диамагнетизм и сверхпроводящая щель).

Сверхпроводники  $d$ -типа с анизотропной щелью обладают определенными особенностями температурных зависимостей ниже  $T_C$  в случае таких физических свойств, как теплоемкость, глубина проникновения, Найтовский сдвиг и скорость спин-решеточной релаксации, что в значительной мере отличается от поведения этих свойств, наблюдаемых в сверхпроводниках с изотропной щелью  $s$ -типа.

Хотя теоретически существует изотропная система с нетривиальной симметрией спаривания, а также возможно существование анизотропной системы со щелью и тривиальной симметрией, свидетельство существования пересечения уровня Ферми и щели часто используется как косвенное подтверждение нетрадиционной сверхпроводимости [30].

В соответствии с принципом исключительности электронов Паули волновая функция двух электронов в Куперовской паре должна быть антисимметричной. Когда спиновая волновая функция симметрична, импульсная часть должна быть антисимметричной, поэтому квантовое число орбитальной функции будет нечетным, например,  $l = 1, 3, \dots$ , что соответствует случаям симметрии спаривания  $p$ -типа или  $g$ -типа.

Однако, когда волновая функция спиновой части антисимметрична, импульсная часть четная ( $l = 0, 2, \dots$ ). В таком случае  $l = 0$  соответствует  $s$ -типу,  $l = 2$  –  $d$ -типу. Орбитальная волновая функция будет иметь форму, подобную форме электронных орбиталей в атоме. Например, для  $s = 0$  это изотропная сфера, для  $p$ -типа это форма гантели с противоположными знаками на двух вершинах, для  $d$ -волны это выглядит как две пересекающиеся гантели с альтернативно измененными знаками [31].

Фаза – это фактор, который сверхпроводящая волновая функция приобретает самопроизвольно ниже температуры перехода  $T_C$ , подобно тому, как ферромагнетик самопроизвольно приобретает направление намагниченности доменов. Фаза параметра порядка сверхпроводимости играет важную роль для сверхпроводников с типом спаривания, отличным от  $s$ -типа [27].

В импульсном пространстве сверхпроводящая щель  $s$ -типа изотропна и обладает фиксированной фазой во всех направлениях. Фаза параметра порядка

сверхпроводящей щели  $d$ -типа в разных областях зоны Бриллюэна будет отличаться на  $180^\circ$ . На границе между этими областями величина сверхпроводящей щели будет тождественна нулю, поскольку фаза меняет знак (рисунок 1.2) [27].

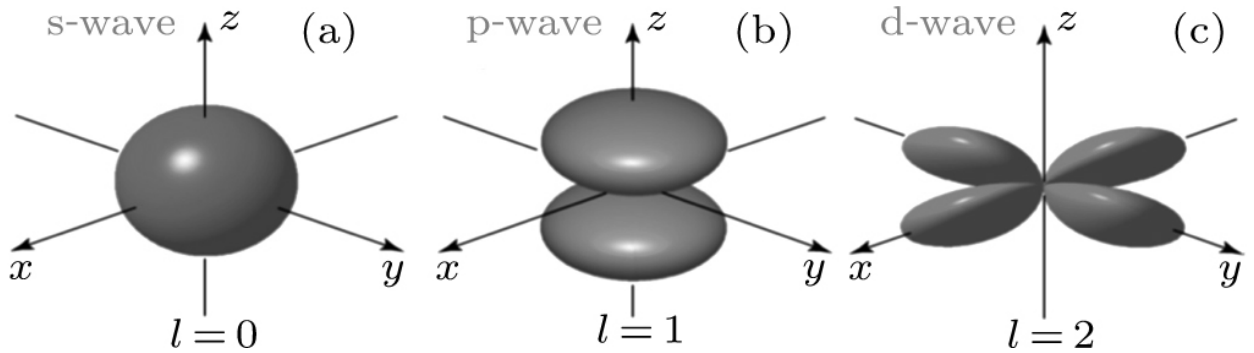


Рисунок 1.2 – Форма орбитальной части волновой функции Куперовской пары. (a) Изотропный  $s$ -тип, величина щели изотропна на всей поверхности Ферми. (b)  $p$ -тип спаривания с изменением знака фазы. (c)  $d$ -тип спаривания с попеременным изменением знака фазы [31].

В данной работе будет принято следующее деление сверхпроводников на классы: традиционные сверхпроводники (conventional) – сверхпроводники, поведение которых в сверхпроводящем состоянии описывается теорией БКШ, нетрадиционные сверхпроводники (unconventional) – сверхпроводники, которые отклоняются от принятой модели БКШ тем или иным образом (сильное электрон-фононное взаимодействие, анизотропия сверхпроводящей щели и т.д.).

## 1.2 Сверхпроводимость в методе ЯМР

В случае ядерно-резонансных методов исследования сверхпроводников обнаруживается квадратичная зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $1/T_1$  от электронной плотности состояний в металле [32]:

$$\frac{1}{T_1} \propto \int_{-\infty}^{\infty} |\rho(E, T)|^2 f(E)(1 - f(E)) dE \quad (1.2)$$

где  $\rho(E, T)$  – электронная плотность состояний;



$f(E)$  – функция распределения Ферми-Дирака, показывающая вероятность существования электрона на энергетическом уровне;

$(1 - f(E))$  – вероятность существования свободного энергетического уровня.

Таким образом ЯМР-спектроскопия напрямую исследует электронную плотность состояний через спин-решеточную релаксацию и обнаруживает различные явления, возникающие в результате изменения плотности состояний [33].

В сверхпроводнике с  $s$ -типом спаривания электронов время спин-решеточной релаксации  $T_1$  будет зависеть от плотности состояний как указано выше (1.2). При температуре выше критической, в нормальном состоянии зависимость спин-решеточной релаксации соответствует закону Корринги для нормального металла и проявляет линейную зависимость от температуры. При уменьшении температуры до критической, на уровне Ферми происходит появление сверхпроводящей щели.

Зависимость скорости спин-решеточной релаксации в сверхпроводнике, соответствующем модели БКШ, учитывает сверхтонкое взаимодействие и плотность возбужденных состояний, и выражается через плотность состояний и фактор когерентности [34]:

$$\frac{R_s}{R_n} = \frac{T_{1n}}{T_{1s}} = \frac{2}{k_B T} \int_{\Delta}^{\infty} \frac{(EE' + \Delta^2)f(E)(1 - f(E'))}{\sqrt{(E^2 - \Delta^2)(E'^2 - \Delta^2)}} dE, \quad (1.3)$$

где  $E$  и  $E'$  – начальная и конечная энергии;

$\Delta$  – ширина щели.

При  $E \rightarrow \Delta$  возникает расхождение интеграла ( $R_s/R_n$ ), что в действительности приводит к появлению Гебель-Сликтеровского пика. Для решения вопроса расхождения интеграла в выражении (1.3) добавляется функция уширения  $B(E' - E)$  [34].

### 1.2.1 Факторы когерентности

Теория БКШ описывает конденсацию электронов проводимости в основное состояние, как эффект, который имеет сильное влияние на диссипативные процессы в сверхпроводящем состоянии.

В чистом металле это состояние соответствует спаренному занятию блоховских состояний  $|k, \sigma\rangle$  и  $| -k, -\sigma\rangle$ , где  $k$  – волновой вектор,  $\sigma$  – направление спина блоховского электрона. При  $T = 0$  когерентное заполнение уровней накладывает ограничения на процессы рассеяния и изменяет количество электронов в возбужденном состоянии, доступных для рассеяния.

Заполнение основного состояния описывается при помощи введения фактора когерентности  $C_{\pm}(k, k')$ . Фактор когерентности описывает когерентную природу заполнения уровней спаренными электронами при формировании конденсированной фазы. Знак фактора когерентности зависит от природы возмущений, индуцирующих переходы, отрицательное значение применяется при ультразвуковом воздействии на систему, положительное – электромагнитное поглощение или ядерная магнитная релаксация [35]. В сверхпроводниках, описываемых теорией БКШ, основное состояние волновой функции определяется как произведение:

$$\left| \Psi_{BCS} \right\rangle = \prod_{\bar{k}} (u_{\bar{k}} + v_{\bar{k}} c_{\bar{k}\uparrow}^+ c_{-\bar{k}\downarrow}^+) \left| \Psi_0 \right\rangle, \quad (1.4)$$

где  $|\Psi_0\rangle$  - определяет состояние в вакууме без частиц;

$c_{k\uparrow}^+ c_{-k\downarrow}^+$  - операторы создания электронных состояний ( $k \uparrow$ ) и ( $-k \downarrow$ );

$|v_k|^2$  и  $|u_k|^2 = 1 - |v_k|^2$  - вероятности обнаружения занятых и свободных Куперовских пар ( $\bar{k} \uparrow$ ) и ( $-\bar{k} \downarrow$ ), соответственно.

При воздействии внешнего возмущения на электроны в металле гамильтониан общего возмущения может быть записан в виде:

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{\bar{k}\sigma, \bar{k}'\sigma'} B_{\bar{k}'\sigma', \bar{k}\sigma} c_{\bar{k}'\sigma'}^+ c_{\bar{k}\sigma}, \quad (1.5)$$

где  $B_{\bar{k}'\sigma', \bar{k}\sigma}$  – матричный элемент оператора возмущения.

В нормальном состоянии каждая пара операторов создания и уничтожения  $c_{k\uparrow}^+ c_{-k\downarrow}^+$  независима, и вероятность перехода между одноэлектронными состояниями  $(k'\sigma')$  и  $(k\sigma)$  пропорциональна квадрату элементов матрицы  $B_{k'\sigma',k\sigma}$ . С другой стороны, в сверхпроводящем состоянии приходится иметь дело с фазово-когерентной суперпозицией одноэлектронных состояний, что приводит к интерференционным членам в возмущающем гамильтониане вида:

$$\mathcal{H}_1 = B_{k'\sigma',k\sigma} (c_{k'\sigma'}^+ c_{k\sigma} \pm c_{-k-\sigma}^+ c_{-k'-\sigma'}) \quad (1.6)$$

Разность или сумма определяется в зависимости от природы конкретного гамильтониана возмущений  $\mathcal{H}_1$ , который определяет имеют ли два соответствующих элемента матрицы одинаковый знак:  $B_{k'\sigma',k\sigma} = \pm B_{-k'-\sigma',-k-\sigma}$ .

При вычислении вероятностей перехода квадрат матричного элемента умножается на факторы когерентности  $(uu' \pm vv')^2$  при рассеянии квазичастиц и  $(vu' \pm uv')^2$  при рождении или уничтожении двух квазичастиц.

$$B_{\bar{k}'\sigma',\bar{k}\sigma} [(u_{k'} u_k \pm v_{k'} v_k) (c_{k'\sigma'}^+ c_{k\sigma} \pm c_{-k-\sigma}^+ c_{-k'-\sigma'}) + (v_k u_{k'} \pm u_k v_{k'}) (c_{k'\sigma'}^+ c_{-k-\sigma}^+ \pm c_{k\sigma} c_{-k'-\sigma'})]. \quad (1.7)$$

Зависимость факторов когерентности от энергии может быть выражена в виде выражения, где  $E$  – четная функция  $\varepsilon$ ,  $E$  и  $E'$  соответствуют начальной энергии и энергии возбужденного состояния, локализованных вблизи края щели  $\Delta$ :

$$(uu' \mp vv')^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\varepsilon \varepsilon'}{EE'} \mp \frac{\Delta^2}{EE'} \right) \quad (1.8)$$

Действительные факторы когерентности для рассеяния (1.9) и для рождения или уничтожения частиц (1.10) будут иметь следующий вид [29]:

$$(uu' \mp vv')^2 = \frac{1}{2} \left( 1 \mp \frac{\Delta^2}{EE'} \right), \quad (1.9)$$

$$(vu' \pm uv')^2 = \frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{\Delta^2}{EE'} \right). \quad (1.10)$$

Каждой паре созданных или уничтоженных частиц приписывается отрицательная энергия. Поскольку в случае создания/уничтожения квазичастиц одна квазичастица получает отрицательную энергию относительно химического

потенциала, в уравнении принято менять знак на противоположный, так что коэффициент когерентности для рассеяния, а также коэффициент для создания и уничтожения квазичастиц задаются формулой:

$$F(\Delta, E, E') = \frac{1}{2} \left( 1 \mp \frac{\Delta^2}{EE'} \right) \quad (1.11)$$

Факторы когерентности вносят основной вклад при энергиях  $E$  и  $E'$ , локализованных вблизи края щели  $\Delta$ . Знак в выражении зависит от характера взаимодействия [36,37].

При малых значениях энергии возбуждения  $\hbar\omega \ll \Delta$  рождения квазичастиц не происходит, и энергии  $E$  и  $E'$  имеют одинаковые знаки и в случае возмущений, четных по отношению к временному обращению,  $F \ll 1$ , в противоположном случае, когда возмущения нечетные (электроны в Куперовской паре меняются местами),  $F \approx 1$ . К первому типу взаимодействия относится затухание ультразвука в системе, ко второму – ядерная релаксация. В случае если  $\hbar\omega \gtrsim 2\Delta$ , тогда для первого типа взаимодействия  $F \approx 1$ , а для второго –  $F \ll 1$ .

Как было указано ранее, эффект воздействия внешнего возмущения на электроны в металле описывается добавлением к гамильтониану слагаемого, описывающего это взаимодействие (1.5). В нормальном состоянии каждое из слагаемых суммы независимо, и квадрат матрицы элементов пропорционален соответствующей вероятности перехода. В сверхпроводящем состоянии, которое представляет фазо-когерентную суперпозицию занятых одноэлектронных состояний, такой пропорциональности не обнаруживается. Это приводит к появлению интерференционных слагаемых, отсутствующих в нормальном состоянии. В обычном металле при рассеянии импульса электрона переход из одного состояния  $k \uparrow -k' \uparrow$  в другое  $-k \downarrow -k' \downarrow$  независимые события. В сверхпроводнике спаренные электроны имеют противоположные спин и импульс  $k \uparrow -k' \downarrow$ , и переход из одного состояния в другое оказывается когерентным и вероятности двух событий суммируются – возникает интерференционный эффект.

Факторы когерентности оказывают наибольшее влияние на энергии, локализованные вблизи края щели. Для ядерной релаксации характер

интерференции описывается как «суммарный», значит, фактор когерентности имеет положительный знак. Такая интерференция приводит к некоторому росту скорости спин-решеточной релаксации  $1/T_1$  в области критической температуры  $T_C$  при переходе из нормального состояния в сверхпроводящее и дальнейшему экспоненциальному спаду скорости из-за «вымораживания» квазичастиц с энергией превышающей энергию сверхпроводящей щели.

Введение факторов когерентности с разными знаками, зависящими от природы возмущения, позволило объяснить поведение скорости спин-решеточной релаксации относительно поглощения ультразвука и ядерной релаксации, в отличие от «двухжидкостной» модели, предполагающей одинаковую температурную зависимость для всех случаев [35].

Для сверхпроводников с симметрией спаривания не соответствующей теории БКШ ( $p$ -,  $d$ -тип), в  $k$ -пространстве энергетическая щель имеет узлы на поверхности Ферми, где значение  $\Delta = 0$ . Это уменьшает сингулярность плотности состояний при  $E = \Delta$  в сравнении с  $N_{\text{BCS}}(E)$  и приводит к линейной энергетической зависимости от  $N_{\text{nonBCS}}(E)$  в сверхпроводящем состоянии, с  $N_{\text{nonBCS}}(E) \rightarrow 0$  при  $E \rightarrow 0$ .

При переходе ниже критической температуры происходит вымораживание квазичастиц с энергиями выше энергии щели.

### 1.2.2 Найтовский сдвиг

Наличие локальных магнитных полей, которые изменяются в зависимости от присутствующих взаимодействий, резонансная линия для конкретного ядра в решетке будет смещаться. Магнитный сдвиг в спектре ЯМР состоит из орбитального  $K_{\text{orb}}$  и спиновых вкладов  $K_{\text{spin}}$ , которые называются химический и Найтовский сдвиг ( $K_S$ ) соответственно. Эти вклады в совокупности дают следующий сдвиг:

$$K = K_{\text{spin}} + K_{\text{orb}}. \quad (1.12)$$

$K_{\text{spin}}$  имеет значение только для металлов и в дальнейшем расписывается в соответствии с выражениями для Ферми-контактного взаимодействия.

Исследование Найтовского сдвига в сверхпроводниках может дать информацию о симметрии сверхпроводящей щели. В БКШ сверхпроводниках *s*-типа спаривание электронов в синглетное состояние начинается при достижении температуры  $T_C$  и ниже, магнитная восприимчивость при этом стремится к минимальному значению. В случае сверхпроводника *p*-типа, происходит спаривание в триплетное состояние, Найтовский сдвиг при этом не уменьшается при температуре ниже  $T_C$ .

В сверхпроводящем состоянии внешнее магнитное поле индуцирует экранирующий ток и, кроме того, существует дополнительная экранировка внутреннего поля на ядрах, возникающая за счет эффекта Мейснера. Возникающее диамагнитное экранирование уменьшает внутреннее поле и вносит вклад, уменьшающий общий магнитный сдвиг:

$$K_{total}^{\alpha} = K_{spin}^{\alpha}(T) + K_{orbital}^{\alpha} + K_Q^{\alpha} - \frac{\Delta H(T)}{H_0}, \quad (1.13)$$

где  $K_{spin}$  и  $K_{orbital}$  – Найтовский и химический сдвиги соответственно;

$\alpha$  – изотоп ядра;

$K_Q$  – сдвиг квадрупольного взаимодействия второго порядка;

$\Delta H$  – размагничивающее поле.

Размагничивающее поле  $\Delta H$  является мерой уменьшения внутреннего магнитного поля из-за экранирующих токов.

Экспериментально количественный вклад диамагнитных смещений в общий сдвиг трудно оценить. Он может быть довольно большим, что может помешать правильной интерпретации данных Найтовского сдвига в сверхпроводящем состоянии. Экспериментальное наблюдение уширения линии из-за неоднородного распределения поля в смешанном состоянии свидетельствует о большом вкладе эффекта диамагнитного экранирования. Для устранения эффекта диамагнитного экранирования и определения реального спинового сдвига  $K_S$  необходимо измерить Найтовский сдвиг как минимум двух разных ядер и найти разность сдвигов [38].

Найтовский сдвиг можно расписать следующим образом:

$$K_{spin}^{\alpha} = \vec{A} \chi^S, \quad (1.14)$$

где  $A$  – тензор сверхтонкого взаимодействия;

$\chi$  – безразмерная спиновая восприимчивость Паули.

Спиновый сдвиг пропорционален статической спиновой восприимчивости, обусловленной сверхтонким взаимодействием, и может быть выражен как:

$$K_{s,sc} \propto \chi_{s,sc} = -4\mu_B^2 \int_{\Delta}^{\infty} N_{sc}(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE, \quad (1.15)$$

где  $N_{sc}$  – плотность состояний в сверхпроводящем состоянии;

$f(E)$  – функция распределения Ферми.

Отношение между спиновым сдвигом в сверхпроводящем и нормальном состояниях можно записать как:

$$\frac{K_{s,sc}}{K_{s,n}} = \frac{\chi_{s,sc}}{\chi_{s,n}} = -2 \int_0^{\infty} \frac{N_{sc}(E)}{N_n(E_f)} dE \quad (1.16)$$

Известный подход к проверке соответствия сверхпроводника теории БКШ состоит в том, чтобы измерить спиновую восприимчивость, что даст значение сверхпроводящей щели при нулевой температуре  $\Delta_0$  и аппроксимировать функцией Йосиды [39]:

$$\frac{\chi_{sc}}{\chi_N} = 2 \int_0^{\infty} \frac{\exp \left[ \left( y^2 + \frac{\Delta_0}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \right]}{\left( \exp \left[ \left( y^2 + \frac{\Delta_0}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \right] + 1 \right)^2} dy. \quad (1.17)$$

В случае БКШ сверхпроводника с синглетной симметрией сверхпроводящей щели  $\Delta$ , плотность состояний в сверхпроводящем состоянии  $N_{sc} = N_{BCS}$  определяется как:

$$\frac{N_{BCS}(E)}{N_n(E_f)} = \begin{cases} \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} & (E > \Delta) \\ 0 & (E < \Delta) \end{cases} \quad (1.18)$$

Функция Йосиды (1.17) описывает спиновый сдвиг в сверхпроводящем состоянии БКШ сверхпроводника. Эта функция описывает уменьшение спинового

сдвига с понижением температуры ниже  $T_C$ . При низких температурах функция имеет экспоненциальный спад. При  $T \rightarrow 0$  Найтовский сдвиг стремится к нулю  $K_S \rightarrow 0$ , приводя к исчезновению состояний квазичастиц.

Измерение спиновой восприимчивости в сверхпроводящем состоянии является важным инструментом для определения состояния спаривания Куперовских пар.

Антипараллельное расположение спинов двух электронов, образующих Куперовскую пару в случае синглетного спаривания, обладает суммарным спином  $S = 0$ . Таким образом, спиновая восприимчивость уменьшается в сверхпроводящем состоянии. Параллельная ориентация двух спинов дает общий спин  $S = 1$  (триплетное спаривание), что не приводит к изменению общей спиновой восприимчивости, по крайней мере, не вдоль направления расположения спинов Куперовской пары. Поскольку в измерениях объемной намагниченности преобладает диамагнитный отклик сверхпроводника, спиновая часть Найтовского сдвига является хорошим методом локального измерения спиновой восприимчивости.

В случае триплетного спаривания электронов спиновая восприимчивость становится конечной в некоторых направлениях. Параметр порядка в этом случае характеризуется  $d$ -вектором. Он содержит информацию об ориентации Куперовских пар и о величине сверхпроводящей энергетической щели. Применение  $d$ -вектора обусловлено нечетностью функции  $k$  в случае триплетного спаривания [40].

Направление  $d$ -вектора определяет нормаль к плоскости, в которой расположены спины Куперовских пар. Обычно спин-орбитальная связь связывает  $d$ -вектор с кристаллической осью. В зависимости от взаимной ориентации внешнего магнитного поля  $H_0$  и  $d$ -вектора спиновый сдвиг либо обращается в нуль, либо остается конечным [41].

Измерения ЯМР также определяют постоянный Найтовский сдвиг вдоль оси приложения внешнего магнитного поля. В качестве возможного объяснения такого



поведения предполагается переориентация  $d$ -вектора (и, следовательно, направления спина) в малых магнитных полях [42].

Экспериментально обнаружено, что Найтовский сдвиг синглетных сверхпроводников не обращается в нуль при  $T \rightarrow 0$ , а уменьшается до некоторого постоянного смещения [43]. Такой эффект возникает из-за дополнительного орбитального вклада в Найтовский сдвиг  $K_{\text{orb}}$ , пропорционального орбитальной восприимчивости Ван Флека. Сдвиг не зависит от спинового состояния электронов и не обладает температурной зависимостью. В то время как  $K_S$  экспоненциально убывает до нуля в сверхпроводящем состоянии для синглетного сверхпроводника, орбитальный сдвиг  $K_{\text{orb}}$  остается постоянным и приводит к конечному сдвигу  $K$  при  $T \rightarrow 0$  [43].

### 1.2.3 Соотношение Корринги

В металлах с Ферми-газом, где контактное взаимодействие является основным типом сверхтонкого взаимодействия электронов с ядерным спином, отношение времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  к квадрату Найтовского сдвига  $K_S$  соответствует константе  $S_0$  – соотношению Корринги:

$$K_S^2 T_1 T = \frac{\hbar}{4\pi k_B} \left( \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right)^2 = S_0 \quad (1.20)$$

Величина  $S_0$  в этом соотношении зависит от свойств ядра ( $\gamma_n$ ) [35]. Для большинства материалов используется приведенное значение соотношения Корринги, включающее коэффициент  $\alpha$ , отклонение которого от единицы является мерой возможных корреляций в электронном Ферми-газе:

$$K_S^2 T_1 T = \alpha S_0 \quad (1.21)$$

Для электронного Ферми-газа  $\alpha = 1$ . Наличие ферромагнитных корреляций приводит к  $\alpha > 1$ , для антиферромагнитных корреляций -  $\alpha < 1$ .

Соотношение Корринги применяется для определения типа корреляции электронов в сверхпроводниках, исходя из которого можно определить наличие магнитных флуктуаций в соединении.

### 1.3 Сверхпроводники с различными типами спаривания по результатам ЯМР-спектроскопии

Для более полного представления типов симметрии спаривания стоит рассмотреть некоторых представителей сверхпроводников с различным типом спаривания и влияние типа сверхпроводящей щели на ЯМР (рисунок 1.4):

- $s$ -тип ( $S = 0, l = 0$ ): все элементарные сверхпроводники: Al, Nb, и Pb
- $p$ -тип ( $S = 1, l = 1$ ):  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ,  $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$
- $d$ -тип ( $S = 0, l = 2$ ):  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

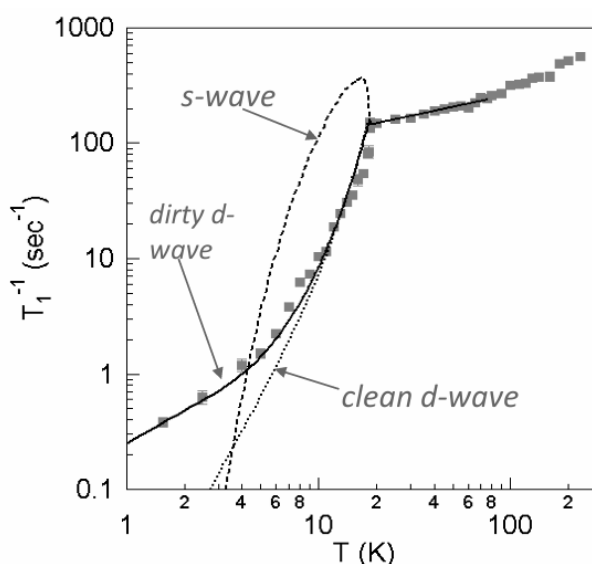
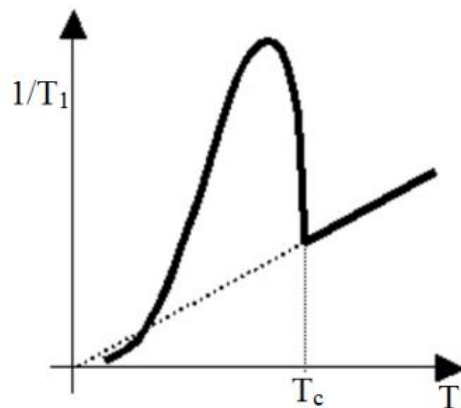


Рисунок 1.4 – Зависимость скорости спин-решеточной релаксации от типа симметрии спаривания [44].

В сверхпроводниках с  $d$ -типом спаривания  $1/T_1$  уменьшается пропорционально  $T^3$  при температурах ниже критической. Отклонения от кубической зависимости могут возникать из-за эффектов разрыва электронных пар примесями, которые создают остаточную плотность состояний на низких энергетических уровнях. Кроме того, различные дефекты также могут вызывать линейную зависимость  $1/T_1$  при низких температурах [44].

Основным свидетельством соответствия сверхпроводника модели БКШ является появление пика когерентности вблизи критической температуры  $T_C$  на

зависимости скорости спин-решеточной релаксации  $1/T_1$  от температуры (рисунок 1.5) [45]. Возникновение Гебель-Сликтеровского пика можно связать с увеличением плотности состояний на границе сверхпроводящей щели и наличием фактора когерентности в модели БКШ, зависящего от типа взаимодействия (ЯМР подразумевает положительное значение фактора когерентности) [35].



*Рисунок 1.5 – Иллюстрация Гебель-Сликтеровского пика на зависимости скорости спин-решеточной релаксации от температуры.*

В случае анизотропной щели поведение спин-решеточной релаксации изменяется в зависимости от симметрии щели. В структуре с анизотропной щелью пик когерентности (пик Гебеля-Сликтера) подавлен или полностью отсутствует, и это обычно рассматривается как признак отклонения от теории БКШ. Отсутствие пика когерентности теоретически может иметь место как в случае анизотропной щели  $d$ -типа, так и в случае  $p$ -типа [34]. В случае, когда симметрия спаривания не  $s$ -типа, скорость спин-решеточной релаксации  $1/T_1$  спадает со степенной зависимостью от температуры. Степенной коэффициент, которому пропорциональна величина  $1/T_1$ , зависит от симметрии анизотропной щели. Для симметрии спаривания  $d$ -типа, например, зависимость может иметь вид  $1/T_1 \propto T^3$  [46].

Наличие или отсутствие пика когерентности на кривой зависимости скорости спин-решеточной релаксации от температуры является одним из указаний на тип сверхпроводящей щели в соединении. В оригинальной работе [34], наличие

скачкообразного поведения кривой скорости релаксации обнаружено методом ЯМР в алюминиевом образце  $^{27}\text{Al}$  (рисунок 1.6).

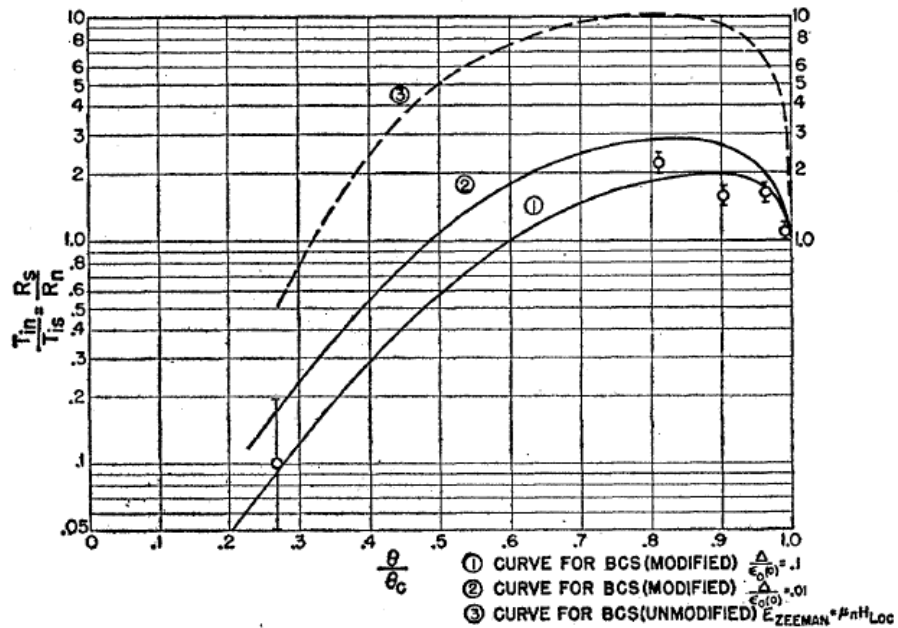


Рисунок 1.6 – Скорость релаксации  $^{27}\text{Al}$  в сверхпроводящем состоянии [34].

Полученные данные находятся в согласии с теорией БКШ, модифицированной с учетом уширения электронных уровней. Результат теории БКШ аналогичен результату одноэлектронной модели сверхпроводимости с энергетической щелью  $s$ -типа, за исключением фактора, который выражает эффект корреляции электронных пар с противоположным спином и импульсом. Ядерная релаксация подтверждает основную идею парной корреляции, которая является центральной в теории БКШ.

В образце  $\text{W}_3\text{Al}_2\text{C}$  обнаруживается пик когерентности на зависимости скорости релаксации от температуры (рисунок 1.7) [47].

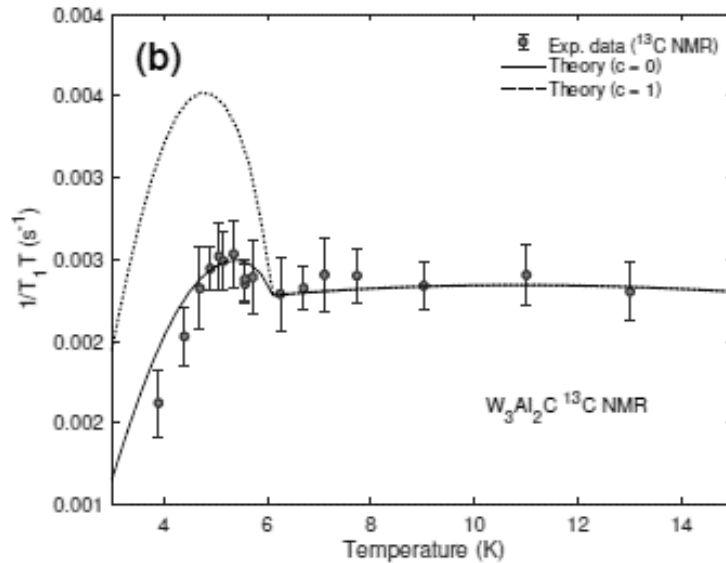


Рисунок 1.7 – Зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $^{13}\text{C}$  в  $\text{W}_3\text{Al}_2\text{C}$  от температуры [47].

Учитывая его ключевую роль в экспериментальном подтверждении теории БКШ, наличие пика Гебеля-Сликтера является явным признаком сверхпроводимости с  $s$ -типом спаривания электронов. Однако отсутствие пика когерентности не обязательно исключает возможность сверхпроводимости  $s$ -типа. В случае, где не наблюдается пик на зависимости скорости релаксации, объяснить экспериментальный результат можно, выдвинув гипотезу, что пик когерентности подавляется беспорядком, вызванным внутренними дефектами и/или магнитными примесями.

В работе [48] для соединения  $\text{CaPd}_2\text{As}_2$ , со сверхпроводимостью  $s$ -типа, исходя из соотношения Корринги обнаруживается некоррелированность спинов  $\alpha = 1$ , что нехарактерно для соединений подобного типа. Кроме того, ниже критической температуры на зависимости скорости спин-решеточной релаксации от температуры замечен явно выраженный Гебель-Сликтеровский пик (рисунок 1.8).

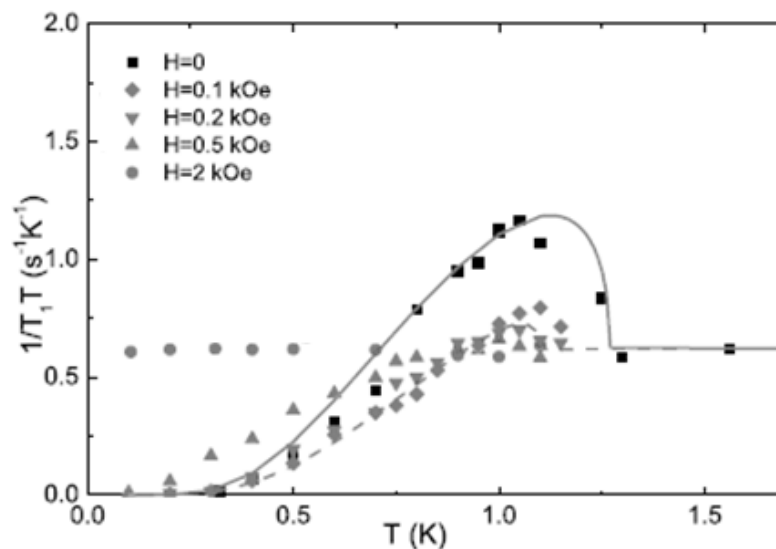


Рисунок 1.8 – Зависимость скорости спин-решеточной релаксации от температуры в соединении  $\text{CaPd}_2\text{As}_2$  [48].

Наличие пика в соединении  $\text{CaPd}_2\text{As}_2$  свидетельствует о сверхпроводимости  $s$ -типа. Подавление пика когерентности в этом соединении происходит под действием магнитного поля из-за эффекта доплеровского сдвига. Этот эффект может играть важную роль в природе сверхпроводимости для сверхпроводников  $s$ -типа.

В сверхпроводящем соединении  $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$  также наблюдается пик когерентности в области критической температуры сверхпроводящего перехода [49], что в свою очередь является свидетельством сверхпроводимости  $s$ -типа (рисунок 1.9). Стоит заметить, что в соединении  $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$  пик когерентности обнаруживается только для  $^{125}\text{Te}$  и отсутствует для  $^{181}\text{Ta}$ . В большинстве случаев скорость спин-решеточной релаксации в ЯМР и ЯКР методах одинаковые из-за одинаковых возмущений, влияющих на процессы релаксации, однако в данном случае  $^{125}\text{Te}$  релаксирует магнитными взаимодействиями, тогда как квадрупольные взаимодействия оказывают основное влияние на скорость релаксации  $^{181}\text{Ta}$  [49].

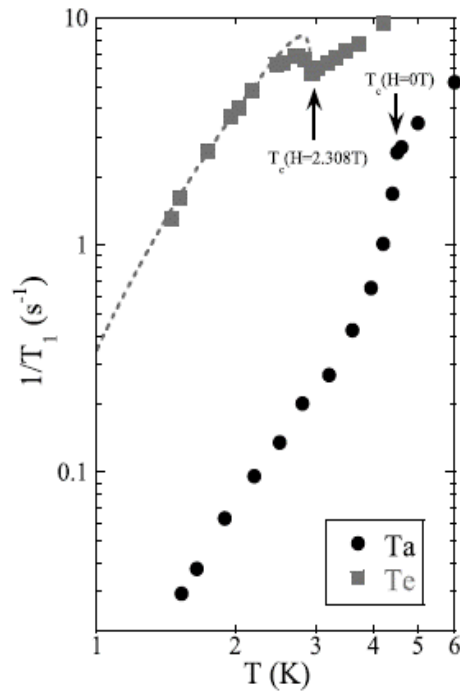


Рисунок 1.9 – Зависимость спин-решеточной релаксации от температуры в соединении  $Ta_4Pd_3Te_{16}$  для ядер  $^{125}Te$  и  $^{181}Ta$  [49].

В работе [50] сообщается о том, что пик Гебеля-Сликтера не наблюдается в соединении  $Sr_2RuO_4$ , что служит одним из первых доказательств сверхпроводимости, отличной от  $s$ -типа. Скорость ядерной спиновой релаксации также дает ценную информацию о плотности квазичастиц значительно ниже  $T_C$ .

Для металла с плотностью электронов, не зависящей от температуры, скорость релаксации  $1/T_1$  подчиняется закону Корринги ( $1/T_1 T = const$ ). Если, с другой стороны, плотность квазичастиц имеет линейную зависимость от температуры, ожидается, что  $1/T_1$  будет меняться как  $T^3$ . В ранних работах по  $Sr_2RuO_4$  поведение, описываемое законом Корринги, вновь проявилось существенно ниже  $T_C$  [50].

В образцах высокого качества, температурная зависимость  $1/T_1$  совершенно другая, и хорошо согласуется с законом  $\sim T^3$  вплоть до 100 мК, как показано на рисунке 1.10. В загрязненном образце рассеяние на примесях является доминирующим источником квазичастиц при низкой  $T$ , и наблюдается линейное изменение  $1/T_1$ . В чистом образце преобладает тепловое возбуждение, и кубическое изменение  $1/T_1$  полностью согласуется с линейным изменением  $C_v/T$ .

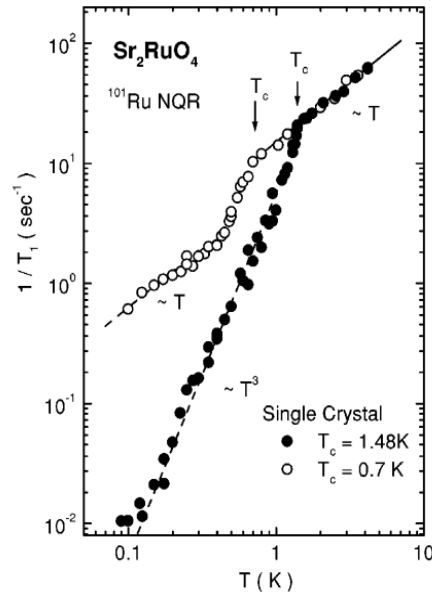


Рисунок 1.10 - Скорость ядерной спиновой релаксации  $1/T_1$  в нормальном и сверхпроводящем состояниях чистого ( $T_C = 1,48$  K) и загрязненного ( $T_C = 0,7$  K) образцов  $Sr_2RuO_4$  [50].

Работа [51] посвящена подробному разбору определения типа спаривания в соединениях на основе железа (рисунок 1.11).

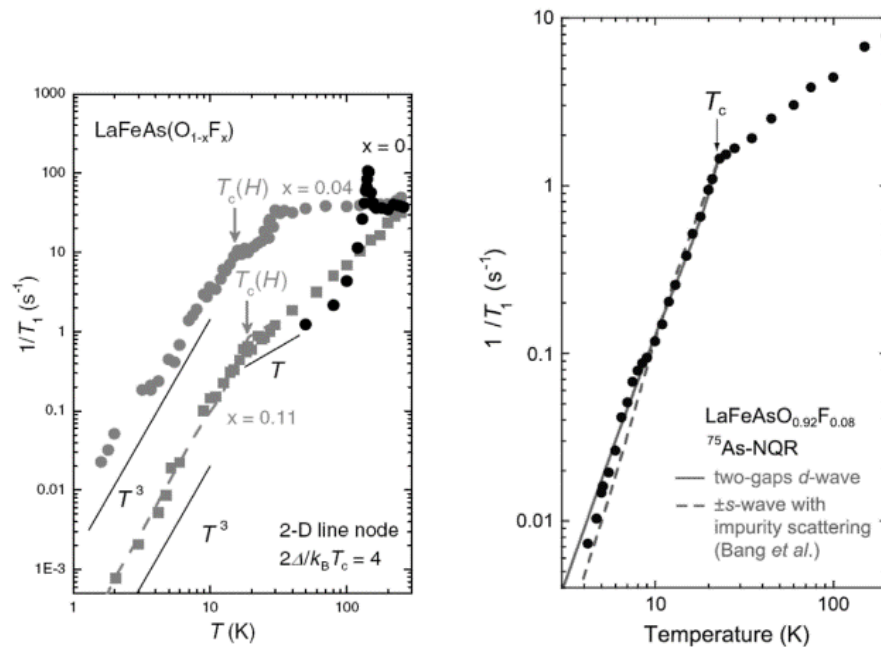


Рисунок 1.11 – Слева:  $1/T_1$   $^{75}\text{As}$  в  $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$  при  $x = 0,04$  и  $0,11$ . Справа:  $1/T_1$   $^{75}\text{As}$  в  $\text{LaFeAsO}_{0.92}\text{F}_{0.08}$ . Сплошная линия – двухщелевая модель  $d$ -типа, пунктирная линия - модель  $\pm s$ -типа с примесями [51].



Как было обнаружено, скорость спин-решеточной релаксации хорошо аппроксимируется кубической зависимостью  $T^3$  в случае чистого образца, но наличие примесей приводит к отклонению экспериментальных данных от модели. С учетом волновой модели с рассеянием на примесных атомах, железосодержащее сверхпроводящее соединение является сверхпроводником с симметрией спаривания  $\pm s$ -типа, несмотря на поведение, схожее с симметрией спаривания  $d$ -типа. Сверхпроводящая щель с симметрией спаривания  $\pm s$ -типа представляет собой многощелевую модель сверхпроводимости, обладающую щелями  $s$ -типа с противоположными фазами параметра порядка. Основной особенностью поведения скорости спин-решеточной релаксации в соединении  $\text{LaFeAs}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$  является подавление пика когерентности при сверхпроводимости  $\pm s$ -типа [51].

В сверхпроводящем соединении  $\text{NpPd}_5\text{Al}_2$  с критической температурой перехода  $T_C = 4$  К также обнаруживается отклонение от классической теории БКШ на основе исследования методом ЯМР- и ЯКР-спектроскопии (рисунок 1.12) [23]. В области сверхпроводящего перехода при температуре 4 К на кривой зависимости скорости релаксации от температуры не обнаруживается пик когерентности, что является свидетельством отличного от  $s$ -типа спаривания электронов. Исходя из анализа температурных зависимостей Найтовского сдвига и скорости спин-решеточной релаксации, было получено значение характеристического отношения  $2\Delta_0/k_B T_C = 5$ , что значительно превышает значение 3,52 для модели БКШ.

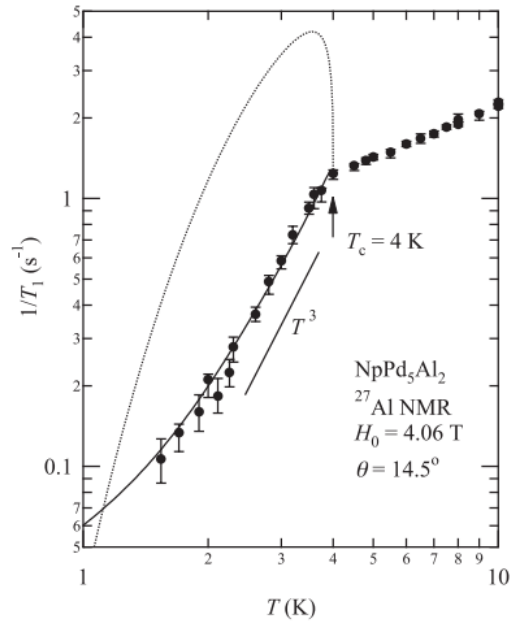


Рисунок 1.12 – Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $^{27}\text{Al}$  в соединении  $\text{NpPd}_5\text{Al}_2$  [23].

Модель, построенная с учетом синглетного состояния и точек зануления сверхпроводника  $\text{NpPd}_5\text{Al}_2$ , хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными, откуда можно сделать вывод, что соединение  $\text{NpPd}_5\text{Al}_2$  обладает  $d$ -типом спаривания электронов [23].

Найтовский сдвиг также может стать полезным инструментом при определении симметрии сверхпроводящей щели, как это было сделано для  $\text{PrFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ . В случае синглетного спаривания спиновая восприимчивость и Найтовский сдвиг стремятся к нулю (рисунок 1.13), что соответствует модели, приведенной на рисунке 1.4 [52].

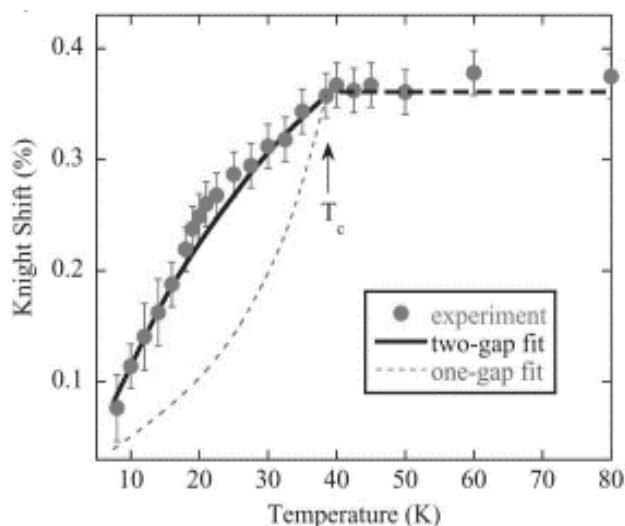


Рисунок 1.13 – Температурная зависимость Найтовского сдвига  $^{75}\text{As}$  в  $\text{PrFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$  [52].

Стоит заметить, что зависимость Найтовского сдвига от температуры в соединении  $\text{PrFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$  аппроксимируется выражением с учетом двух сверхпроводящих щелей с характеристическими значениями  $2\Delta_0/k_B T_C = 7$  и  $2\Delta_0/k_B T_C = 2,2$  с относительным вкладом 40 % и 60 %, соответственно.

Наличие изменения Найтовского сдвига при уменьшении температуры ниже  $T_C$  свидетельствует о синглетном спаривании электронов в сверхпроводящем состоянии в соединении  $\text{Na}_{0,25}\text{CoO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 1.14) [53].

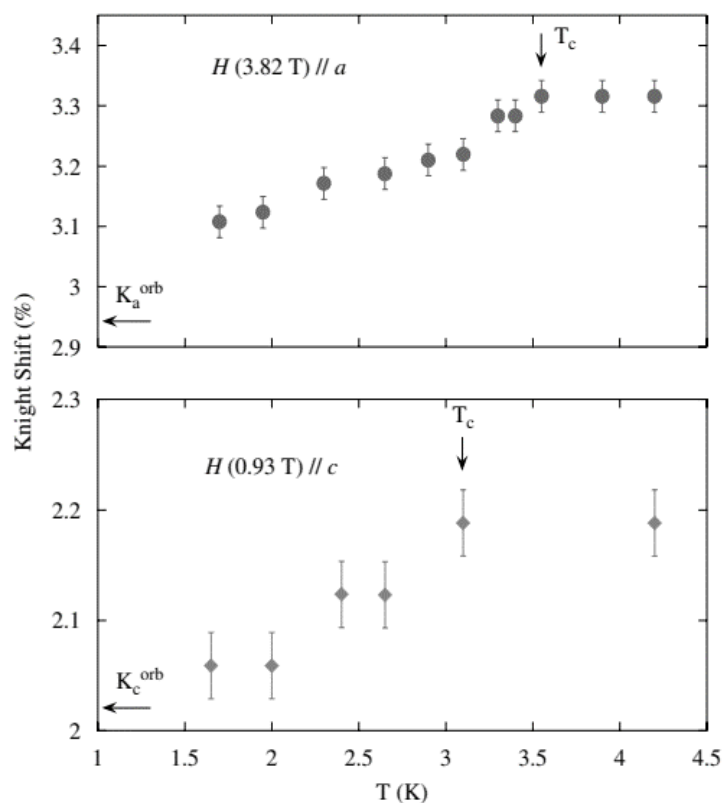


Рисунок 1.14 – Найтовский сдвиг  $^{59}\text{Co}$  при низких температурах в соединении  $\text{Na}_{0.25}\text{CoO}_2 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$  [53].

Как было указано ранее, полный сдвиг состоит из спинового сдвига, орбитальной составляющей и диамагнитного распределения. Как видно из результатов работы [53], Найтовский сдвиг уменьшается при температурах ниже критической. Сверхпроводник на основе сложного оксида кобальта обладает синглетным спариванием и симметрией  $d$ -типа.

Ядерный магнитный резонанс и ядерный квадрупольный резонанс исследуют низкоэнергетические электронные состояния и, таким образом, могут предоставить информацию о зависимости сверхпроводящего параметра порядка от волнового вектора. Найтовский сдвиг позволяет оценить спиновую восприимчивость электрона, которая может быть измерена как функция от температуры. Сравнение спиновой восприимчивости  $\chi_{\text{Snorm}}$  в нормальном состоянии с восприимчивостью в сверхпроводящем состоянии  $\chi_{\text{Ssc}}$  позволяет сделать выводы о типах электронного спаривания. Как было указано ранее, отсутствие пика когерентности приписывается электронному спариванию отличному от  $s$ -типа, где узлы в

сверхпроводящей щели приводят к подавлению Гебель-Сликтеровского пика. Теоретическое моделирование таких сверхпроводников основано на факторах когерентности БКШ, модифицированных путем замены изотропной сверхпроводящей щели  $s$ -типа анизотропной щелью  $d$ -типа [54]. Кроме того, предполагается, что сверхпроводимость может быть обусловлена спиновыми флуктуациями, и в таком случае применяется однокомпонентный подход.

В работах [55,56] было высказано предположение, что в сверхпроводниках на основе оксида меди должна присутствовать комбинация  $s$ - и  $d$ - типов симметрии. При наличии двухщелевой сверхпроводимости анализ основан на двухщелевой модели сверхпроводимости, в которой параметры порядка связаны за счет межзонных взаимодействий благодаря чему обеспечивается единая температура сверхпроводящего перехода  $T_C$ . Важной особенностью этого подхода является то, что факторы когерентности БКШ для щели  $s$ -типа, модифицированные щелью  $d$ -типа, резко отличаются от однощелевой модели. В то время, как в однощелевой модели они определяются следующим образом:

$$|u_k|^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\varepsilon_k}{E_k} \right), \quad (1.22)$$

$$|v_k|^2 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\varepsilon_k}{E_k} \right), \quad (1.23)$$

$$E_k = \sqrt{\varepsilon_k^2 + \Delta_k^2}, \quad (1.24)$$

где  $u_k, v_k$  — факторы когерентности, зависящие от импульса  $k$  квазичастицы;

$\varepsilon_k$  и  $\Delta_k$  — энергия зоны и сверхпроводящая щель, соответственно.

В двухзонной модели они заменяются на:

$$|u_{ki}|^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\varepsilon_{ki}}{E_{ki}} \right), \quad (1.25)$$

$$|v_{ki}|^2 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\varepsilon_{ki}}{E_{ki}} \right), \quad (1.26)$$

$$E_{ki} = \sqrt{\varepsilon_{ki}^2 + \tilde{\Delta}_{ki}^2}, \quad (1.27)$$

$$|u_{kj}|^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\varepsilon_{ki}}{E_{kj}} \right), \quad (1.28)$$

$$|v_{kj}|^2 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\varepsilon_{ki}}{E_{kj}} \right), \quad (1.29)$$

$$E_{kj} = \sqrt{\varepsilon_{kj}^2 + \tilde{\Delta}_{kj}^2}, \quad (1.30)$$

где:

$$\tilde{\Delta}(k_i) = \Delta_i(k'_i) + \frac{V_{ii}(k'_i)}{V_{ij}(k'_j)} \Delta_j(k'_j), \quad (1.31)$$

$$\tilde{\Delta}(k_j) = \Delta_j(k'_j) + \frac{V_{jj}(k'_j)}{V_{ji}(k'_i)} \Delta_i(k'_i), \quad (1.32)$$

где индексы  $i, j$  относятся к двум разным зонам;

$V_{ii}, V_{jj}, V_{ij}, V_{ji}$  — внутризонные и межзонные эффективные взаимодействия.

Энергетические зависимости факторов когерентности, полученных из (1.27), (1.30) и (1.31), (1.32), изображены на рисунке 1.15.

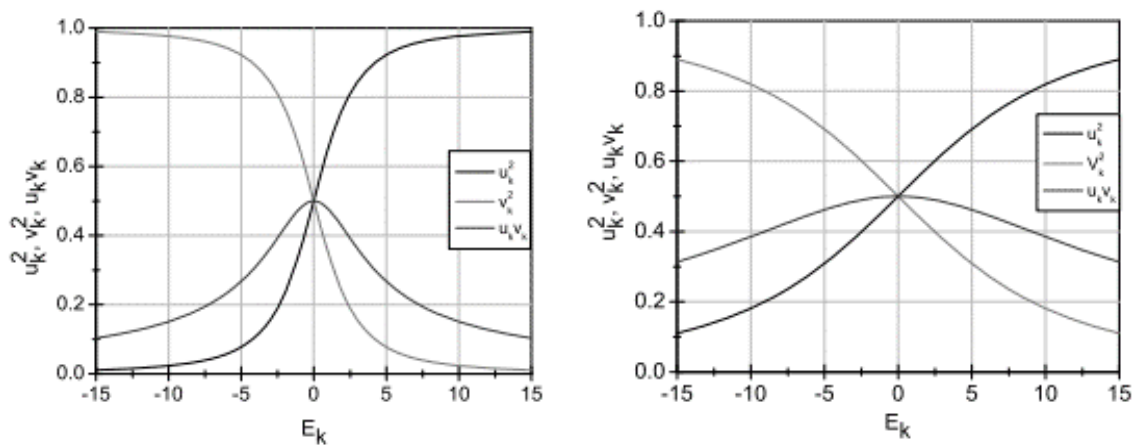


Рисунок 1.15 – Факторы когерентности для щелевой (слева) и двухщелевой (справа) моделей сверхпроводника [55].

В однощелевой модели факторы когерентности как функция энергии  $E$  резко возрастают/уменьшаются около  $E = 0$ , в двухзонном случае факторы когерентности имеют более широкое распределение, и для получения четко определенных несмешанных состояний требуется гораздо более широкий диапазон энергий.

В работе [54] коэффициенты когерентности применяются для расчета Найтовского сдвига и отношения  $1/T_1T$ . В рассмотренном случае щель  $s$ -типа определяется как меньшая, а  $d$ -типа как большая по величине. Для измерения Найтовского сдвига восприимчивость модифицируется в соответствии с двухщелевой моделью и приводит к расширенной функции Йосиды [39], которая является суммой по двум компонентам. Кроме того, может быть введен коэффициент усиления, возникающий из-за сильных корреляций, и дополнительный коэффициент усиления, зависящий от температуры, используемый для расчета величин, полученных методом ЯМР [57].

Как видно из рисунка 1.16., ни модель симметрии  $s$ -типа, ни  $d$ -типа (квадраты и круги, соответственно) не соответствуют экспериментальным данным, но для описания этого применяется модель с относительным вкладом порядка 40%  $s$ -типа и 60%  $d$ -типа [55]. Эти значения примерно соответствуют тем, которые используются для расчета глубины проникновения.

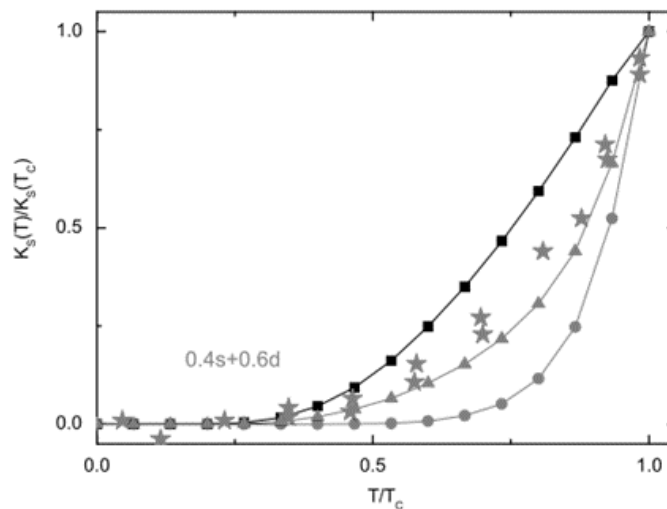


Рисунок 1.16 –  $YBa_2Cu_4O_8$ . Звезды – экспериментальные данные зависимости Найтовского сдвига от температуры. Квадраты – модель с использованием щели  $s$ -типа, круги – модель с использованием щели  $d$ -типа. Треугольники – модель с использованием щелей  $s$ -типа 0,4 и  $d$ -типа 0,6 [55].

Для оценки скорости релаксации используются полученные значения щелей и их относительное содержание и расширенное выражение БКШ:

$$\frac{1}{T_1 T} = \int_{-\infty}^{+\infty} dE_{ij} \left[ -\frac{df_{ij}}{dE_{ij}} \right] [N^2(E_{ij}) + M^2(E_{ij})], \quad (1.33)$$

где  $N(E) = \langle \text{Re}[E/(E^2 - \Delta^2)^{1/2}] \rangle$  и  $M(E) = \langle \text{Re}[\Delta/(E^2 - \Delta^2)^{1/2}] \rangle$  – нормальная и аномальная плотности, измененные в соответствии с двухзонной моделью.

Полученные результаты отображены на рисунке 1.17. В соответствии с предыдущими результатами, компонент щели  $d$ -типа (круги) быстро спадает ниже  $T_c$ , в отличие от компоненты щели  $s$ -типа (квадраты). При использовании того же набора параметров порядка щелей  $s$ - и  $d$ -типа, что и выше, экспериментальные данные хорошо описываются.

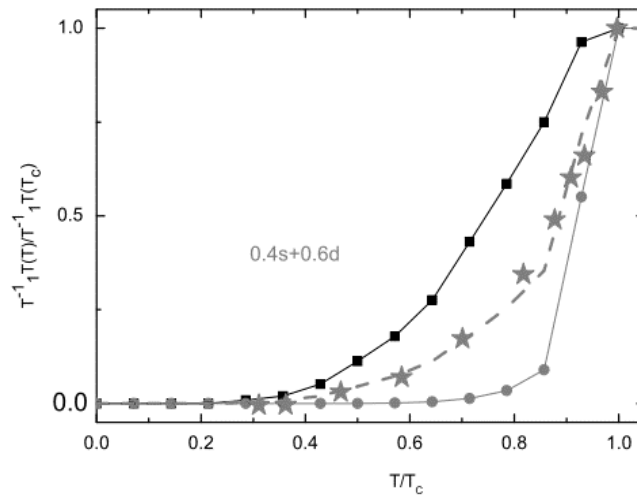


Рисунок 1.17 –  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . Зависимость скорости релаксации от температуры. Звезды – экспериментальные данные. Квадраты – модель с использованием щели  $s$ -типа, круги – модель с использованием щели  $d$ -типа. Пунктирная линия – модель с использованием щелей  $s$ -типа 0,4 и  $d$ -типа 0,6 [55].

В использованной модели не учитывались сильные корреляции и антиферромагнитные флуктуации, но применялись факторы когерентности БКШ, расширенные для учета двух щелей. Полученные результаты свидетельствуют о том, что щель в сверхпроводниках на основе оксида меди является сочетанием щели  $s$ -типа и преобладающей щели  $d$ -типа.



## Глава 2 Методика

### 2.1 Основы методов ядерно-релаксационной спектроскопии

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса – метод регистрации энергии при переходе ядер между энергетическими уровнями, вызванном внешним радиочастотным (РЧ) излучением. При равенстве энергии кванта воздействующего излучения разнице между энергетическими уровнями ядра, магнитные ядра переходят с одного уровня на другой, при переходе на уровень с более высокой э с более высокой энергией поглощается энергия внешнего воздействия. Магнитный резонанс наблюдается на ядрах с ненулевым спином.

Резонансный характер явления определяется свойствами ядер, обладающих моментом количества движения  $J$ :

$$J = \hbar I, \quad (2.1)$$

и магнитным моментом  $\mu$ :

$$\mu = \gamma J, \quad (2.2)$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение, константа, имеющая различные значения в зависимости от ядра;

$I$  – спин ядра.

Во внешнем магнитном поле  $H_0$  магнитный момент  $\mu$  обладает энергией  $E$ , гамильтониан имеет следующий вид:

$$\mathcal{H} = -\mu H_0 \quad (2.3)$$

При постоянном магнитном поле  $H_0$ , направленном вдоль оси  $z$  лабораторной системы координат, гамильтониан будет выглядеть следующим образом:

$$\mathcal{H}_z = -\gamma H_0 I_z, \quad (2.4)$$

где  $I_z$  – оператор проекции спина на ось  $z$ . Собственное значение  $m$  оператора  $I_z$  принимает одно из  $2I+1$  значений:

$$m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I. \quad (2.5)$$

возможные значения энергии, соответствующие гамильтониану (2.4):

$$E_m = -\gamma \hbar H_0 m, \quad (2.6)$$

откуда разность энергий между двумя соседними уровнями ( $\Delta m = \pm 1$ ) для любого  $I$  равна:

$$E_m = -\gamma\hbar H_0 \quad (2.7)$$

При воздействии на магнитное ядро, помещенное в постоянное магнитное поле, переменным высокочастотным полем, частота  $\nu$  которого совпадает с  $\Delta E$ , такое поле будет вызывать резонансные переходы между уровнями:

$$\hbar\omega = 2\pi\hbar\nu = \gamma\hbar H_0, \quad (2.8)$$

где  $\omega$  – угловая частота.

В соответствии с квантово-механическими правилами отбора переходы возможны только между соседними уровнями ( $\Delta m = \pm 1$ ), в таком случае резонансная частота будет равна:

$$\omega_0 = \gamma H_0, \quad (2.9)$$

или измеренная в герцах:

$$\nu_0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi}. \quad (2.10)$$

Двухуровневая система содержит  $N$  ядер со спином  $I = 1/2$ , таким образом на число спинов на нижнем уровне обозначается  $N_+$  и  $N_-$  на верхнем. Отношение заселенностей уровней определяется распределением Больцмана:

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp \frac{\Delta E}{kT}. \quad (2.11)$$

Расщепление уровней энергии в магнитном поле можно назвать ядерным зеемановским расщеплением, так как оно аналогично расщеплению электронных уровней в магнитном поле (эффект Зеемана). Метод ЯМР заключается в сообщении ядру энергии, равной энергии перехода ядра на более высокий уровень и регистрации сигнала от перехода. Если на систему ядер, находящихся во внешнем магнитном поле, воздействовать переменным высокочастотным (ВЧ) полем, то в случае совпадения частоты ВЧ-поля и Ларморовской частоты ядра будут индуцироваться переходы с одного энергетического уровня на другой [58]. Резонансная частота исследуемого ядра зависит не только от внешнего магнитного поля, но также от локального окружения, зарядовых и магнитных свойств системы.

Во внешнем магнитном поле напряженностью  $H_0$  ядро со спиновым числом  $I$  занимает возможные  $2I + 1$  энергетические уровни (рисунок 2.1). С ростом значения  $H_0$  возрастает разность энергий уровней, которая определяется как  $\Delta E$ :

$$\Delta E = \frac{H_0 \gamma h}{2\pi}. \quad (2.11)$$

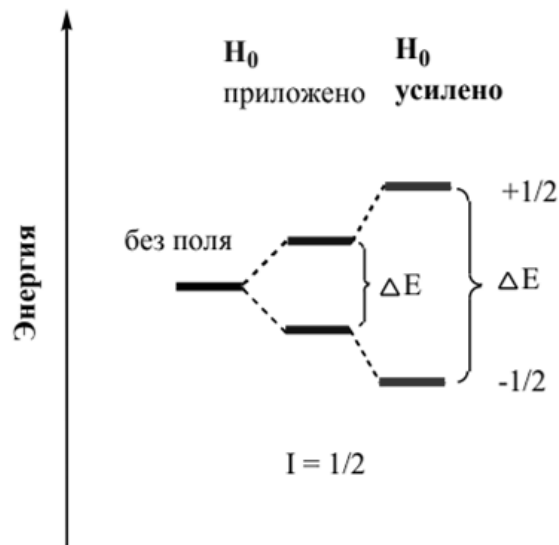


Рисунок 2.1 – Энергетические уровни ядра со спином  $I = 1/2$  во внешнем магнитном поле.

В квазиклассическом приближении теории резонанса спин с моментом  $J$ , находящийся в магнитном поле  $H_0$  записывается как:

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma[\mu H_0]. \quad (2.12)$$

Если расписать это уравнение в проекциях по осям:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_x}{dt} &= \gamma(\mu_y H_z - \mu_z H_y) \\ \frac{d\mu_y}{dt} &= \gamma(\mu_z H_x - \mu_x H_z) \\ \frac{d\mu_z}{dt} &= \gamma(\mu_x H_y - \mu_y H_x) \end{aligned} \quad (2.13)$$

$H_0$  параллельно оси  $z$ , в таком случае  $H_z = H_0$  и  $H_x = H_y = 0$ , откуда получим дифференциальное уравнение свободных колебаний с частотой  $\omega_0$ :

$$\frac{\partial^2 \mu_x}{\partial t^2} + \gamma^2 H_0^2 \mu_x = 0. \quad (2.14)$$

Из уравнения (2.13) следует, что проекция  $\mu$  на плоскость  $xu$  постоянная и вращается против часовой стрелки при положительном значении  $\gamma$  с ларморовской частотой  $\omega_0$ .

Кроме постоянного магнитного поля  $H_0$ , в плоскости параллельной оси  $z$  действует переменное поле:

$$H_1 = iH_1 \cos \omega t - jH_1 \sin \omega t. \quad (2.15)$$

Суммарное поле будет равно:

$$H = H_1(i \cos \omega t - j \sin \omega t) + kH_0, \quad (2.16)$$

где  $i, j, k$  – орты координатных осей.

Суммарный ядерный магнитный момент  $M_z$ , включающий большое количество спинов, пропорциональный разности числа спинов  $n$ , ориентированных вдоль и против внешнего поля, остается постоянным, а  $M_x = M_y = M_{\perp} = 0$ . Такое равенство следует из произвольности фаз отдельных спинов и при большом количестве спинов в любой момент времени для каждого спина в плоскости  $xu$  есть спин с противоположным направлением проекции.

В равновесном состоянии в системе на нижнем энергетическом уровне присутствует избыток магнитных ядер и возникает продольная макроскопическая намагниченность  $M_0$  вдоль оси  $z$ . При приложении ВЧ-поля  $H_1$  с частотой  $\omega$  прецессии всех спинов становятся синхронизированными по фазе и возникает спиновая когерентность, в результате возникает поперечная намагниченность системы в плоскости  $x'y'$ , где компоненты  $M'_x$  и  $M'_y$  различаются по фазе на  $90^\circ$  (рисунок 2.2).

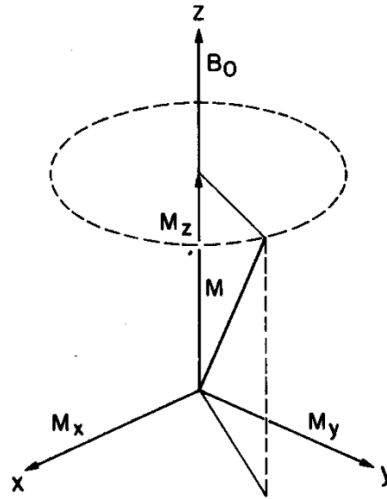


Рисунок 2.2 – Воздействие магнитного поля на намагниченность системы.

После отключения внешнего магнитного поля  $H_1$  равновесное значение намагниченности вдоль оси  $z$  устанавливается по закону:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (2.17)$$

где  $T_1$  – величина, определяющая время установления разности населенностей уровней за счет спин-решеточного взаимодействия.

Равновесные значения компонент  $M_x$  и  $M_y$  стремятся к равновесному состоянию в соответствии с уравнениями Блоха:

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2}, \quad (2.18)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}, \quad (2.19)$$

где  $T_2$  – характеристическое время релаксации, осуществляемой за счет спин-спинового взаимодействия.

Вектор суммарного магнитного момента удобно рассматривать в системе координат, вращающейся с частотой  $\omega$  вокруг оси  $z$  в направлении  $B_1$ . В такой системе координат (ВСК – вращающаяся система координат) вектор  $B_1$  будет статичен.

В ВСК магнитный момент прецессирует вокруг эффективного магнитного поля  $H_{\text{эф}} = k(H_0 - \omega/\gamma) + iH_1$  с угловой частотой  $\omega_{\text{эф}}$  (рисунок 2.3).

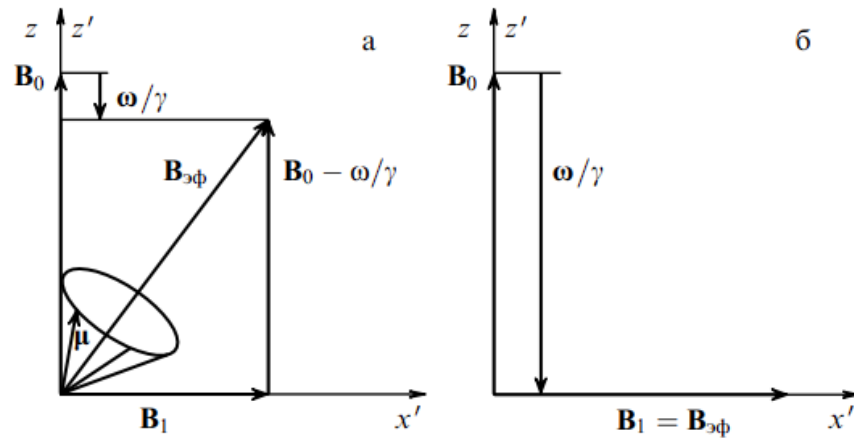


Рисунок 2.3 – Движение спина в постоянном и переменном магнитных полях:

а)  $\omega_0 \neq \gamma H_0$ , б)  $\omega_0 = \gamma H_0$

При совпадении частоты переменного поля и ларморовой частоты ядра магнитный момент прецессирует вокруг оси  $x'$  ВСК с частотой  $\omega_1 = \gamma H_1$ .

Спектроскопия ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) – это чувствительный метод исследования электронного окружения ядер с ядерными спинами  $I \geq 1$ . Такие ядра обладают несферическим распределением электронного заряда и обладают электрическим квадрупольным моментом  $eQ$ .

$$eQ = \int \rho r^2 (3\cos^2\theta - 1) dv, \quad (2.17)$$

где  $\rho$  – плотность заряда ядра;

$r$  – расстояние от центра ядра до элемента объема  $dv$ ;

$\theta$  – угол между  $r$  и спином ядра.

Несферическое распределение плотности зарядов ядер с  $I > 1/2$  характеризуется эллипсоидом вращения (рисунок 2.4).

Взаимодействие квадрупольного момента, характеризующего несферичность распределения заряда ядра, с градиентом электрического поля (ГЭП) приводит к расщеплению энергетических уровней ядра. В случае ЯКР резонанс наблюдается на частоте перехода между этими уровнями.

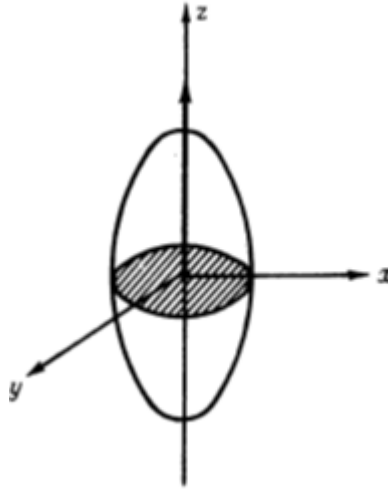


Рисунок 2.4 – Анизотропное распределение плотности зарядов.

Как уже отмечалось ранее, во внешнем магнитном поле зеемановские энергетические уровни ядра расщепляются на  $2I + 1$  равноудаленных уровней. Если ядро со спином  $I > 1/2$  подвергается воздействию ГЭП, то происходит возмущение зеемановских энергетических уровней и уровни перестают быть эквидистантными. Этот эффект приводит к тому, что несколько зеемановских уровней имеют разные энергии переходов и, следовательно, разные резонансные частоты (рисунок 2.5).

Если ГЭП (здесь и далее симметричный,  $\eta = 0$ ) представлен диагонализированным тензором второго ранга  $V_{ij}$ , тогда квадрупольный гамильтониан может быть записан как:

$$H_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [V_{zz}(3I_z^2 - I^2) + (V_{xx} - V_{yy})(I_x^2 - I_y^2)], \quad (2.18)$$

где  $V_{zz}$  и  $(V_{xx} - V_{yy})$  характеристики производных потенциала. Также используются для определения параметра асимметрии  $\eta$ :

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}. \quad (2.19)$$

Энергия между уровнями определяется как:

$$E_m = -\gamma\hbar H_0 m + \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left( \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) [3m^2 - I(I+1)]. \quad (2.20)$$

Квадрупольное расщепление приводит к  $2I$  различным ЯМР частотам, квадрупольный спектр состоит из линии центрального перехода на ларморовской частоте и  $2I - 1$  равноудаленных линий сателлитных переходов (рисунок 2.5).

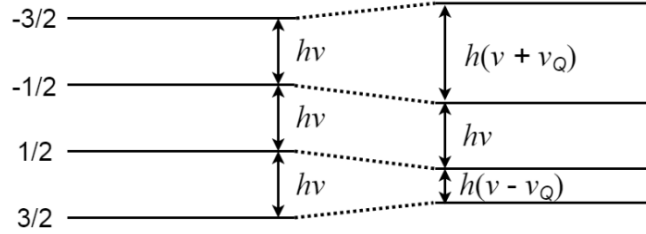


Рисунок 2.5 – Квадрупольное расщепление уровней первого порядка для ядра со спином  $I = 3/2$ .

Расстояние между соседними линиями по частоте в квадрупольном спектре равно параметру квадрупольного расщепления  $\nu_Q$ :

$$\nu_Q = \frac{3e^2qQ}{2hI(2I - 1)} [2m + 1] \quad (2.21)$$

Поскольку квадрупольные ядра обладают спином  $I > 1/2$ , а зеемановские уровни расположены неравномерно, невозможно определить время релаксации одной экспонентой, поскольку ядерная спин-решеточная релаксация будет суммой релаксаций между несколькими уровнями энергии с разными  $\Delta E$ . Конечно, если ГЭП отсутствует из-за высокой симметрии узлов, релаксация будет иметь экспоненциальную зависимость из-за отсутствия квадрупольного расщепления. В дополнение к магнитному дипольному взаимодействию между ядром и изменяющимся во времени магнитным полем квадрупольное ядро также может обмениваться энергией через изменяющийся во времени ГЭП [59].

В случае наличия симметрии распределения заряда  $\eta = 0$ :

$$\nu_{(m \leftrightarrow m-1)} = \nu_0 + \frac{1}{2} \nu_Q \left( m - \frac{1}{2} \right) (3\mu^2 - 1) + \frac{\nu_Q^2}{32\nu_0} (1 - \mu^2) \left[ \frac{\{102m(m-1) - 18I(I-1) + 39\}\mu^2 - \{6m(m-1) - 2I(I+1) + 3\}}{\quad} \right] \quad (2.22)$$

Первый член выражения представляет собой центральную резонансную частоту, второй член – квадрупольный эффект первого порядка, а последний член



– эффект второго порядка. Эти возмущения изменяют положение энергетических уровней (рисунок 2.6).

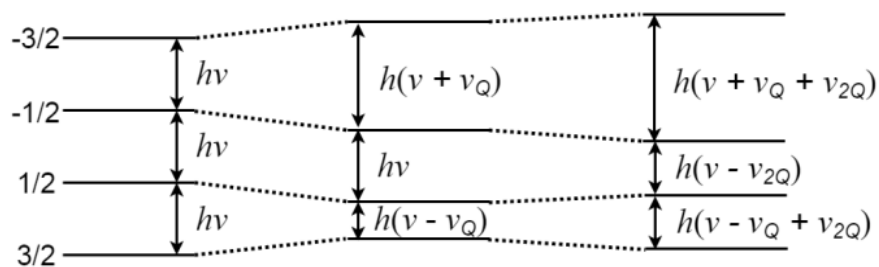


Рисунок 2.6 – Изменение положения энергетических уровней под воздействием квадрупольных эффектов первого и второго порядка.

Квадрупольные возмущения приводят к тому, что сателлитные и центральные переходы располагаются не на равном расстоянии друг от друга, а испытывают смещение и уширение резонансных линий [58–60].

## 2.2 Импульсная последовательность ядерно-резонансной спектроскопии

Приложение ВЧ поля с ларморовой частотой направленного вдоль оси  $x'$  в ВСК, приводит к воздействию на вектор магнитного момента  $M$  эффективного поля  $B_{эф} = iB_1$ . В такой системе  $M$  будет вращаться вокруг оси  $x'$  в плоскости  $z'y'$  с угловой частотой  $\omega_1 = \gamma B_1$ .

Вектор момента повернется на угол  $\theta = \omega_1 t_p = \gamma B_1 t_p$  если ВЧ поле включить на время  $t_p$ . Для поворота момента  $M$  в направлении противоположном приложенному полю  $B_0$  необходимо выбрать длительность импульса исходя из условия  $\theta = \omega_1 t_p = \pi$ . В случае воздействия на систему импульсом длительностью  $\pi/2$  магнитный момент будет ориентирован вдоль оси  $y'$  (рисунок 2.7).

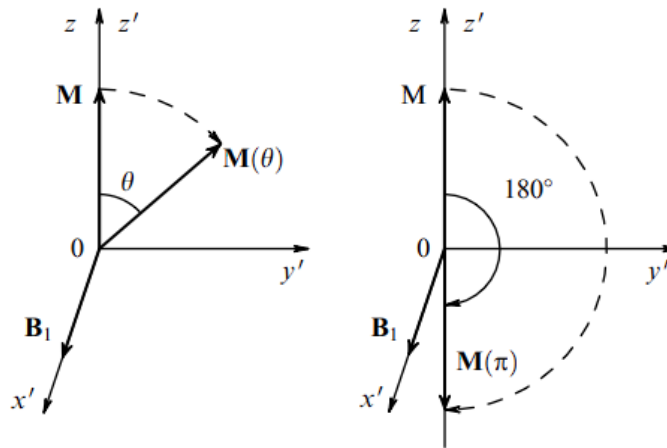


Рисунок 2.7 – Движение магнитного момента при импульсном воздействии.

В методе спинового эха Хана применяется последовательность импульсов, поворачивающая намагниченность системы сначала вдоль оси  $y'$ , а потом разворачивающая магнитные моменты в плоскости  $x'y'$ . В первую очередь на систему производится воздействие импульсом  $\pi/2$  приложенным вдоль направления  $x'$ , в результате которого макроскопическая намагниченность системы, ориентированная до импульса вдоль оси  $z$ , из равновесного состояния поворачивается в плоскость  $x'y'$  ВСК. Неоднородность магнитного поля  $H_0$  приводит к расфазированию ядерных спинов в плоскости  $x'y'$ , и величина поперечной макроскопической намагниченности начинает уменьшаться. Через определенный промежуток времени  $\tau$  к системе прикладывается импульс длительностью  $\pi$ , в результате которого спины переориентируются вдоль направления  $-y'$ . Изменение направления расфазирования спинов приводит к тому, что в момент времени  $2\tau$  спины будут сфокусированы вдоль оси  $y'$  (рисунок 2.8) [61].

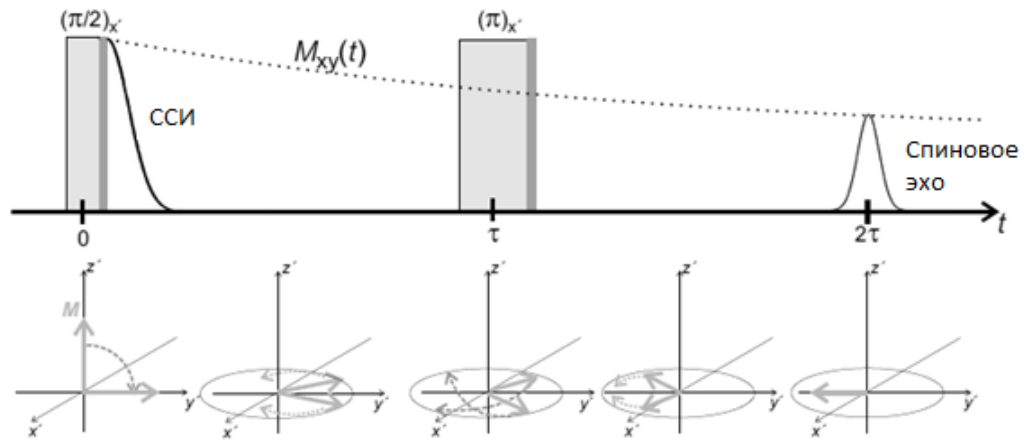


Рисунок 2.8 – Верхняя панель: импульсная последовательность метода спинового эха Хана, нижняя панель: поворот макроскопической намагниченности и разориентация спинов под воздействием импульсов в ВСК.

### 2.3 Релаксационные процессы. Продольная и поперечная релаксации.

Система, выведенная из равновесного состояния путем приложения поперечного ВЧ-импульса, неизбежно вернется к равновесному состоянию с расположением магнитных моментов вдоль оси  $z'$  (внешнее магнитное поле  $H_0$ ) посредством процессов релаксации, если отсутствует внешнее возмущение. Когда намагниченность в плоскости  $x'y'$  уменьшается, компонента, направленная вдоль плоскости  $x'y'$  будет уменьшаться со временем по мере расфазирования спинов. Это расфазирование магнитных моментов происходит из-за возмущений, вызванных неоднородностью магнитного поля в образце, которое возникает в процессе движения ядерных спинов. При этом спиновая заселенность уровней возвращается к равновесию в соответствии с распределением Больцмана. Эти изменения сигнала почти всегда происходят в разных временных масштабах и описываются разными процессами, каждый из которых имеет свою собственную постоянную времени.

Изменение положения вектора намагниченности под действием внешнего магнитного поля  $B_0$  в ВСК описывается векторным произведением:

$$\begin{aligned} h \times M_{rot} &= (iM'_x + jM'_y + kM'_z) \times (ih'_x + jh'_y + kh'_z) = \\ &= i(M'_y h'_z - M'_z h'_y) + j(M'_z h'_x - M'_x h'_z) + k(M'_x h'_y - M'_y h'_x), \end{aligned} \quad (2.16)$$

откуда видно, что в ВСК компонента  $h'_x$  ответственна за релаксацию  $M'_y$  и  $M'_z$ , а  $h'_y$  -  $M'_x$  и  $M'_z$ . Таким образом флуктуирующее магнитное поле  $h$  в плоскости  $x'y'$  участвует в продольных  $T_1$  и поперечных  $T_2$  релаксационных процессах, тогда как магнитное поле  $h_z$ , направленное вдоль оси  $z$ , взаимодействует только с компонентами  $M'_x$  и  $M'_y$ , и эффективно только в поперечных процессах релаксации [62].

Спин-решеточная релаксация (продольная) – процесс восстановления равновесного состояния  $z$ -компоненты суммарной намагниченности в процессе рассеивания избытка энергии в «решетку». В отсутствии возмущения система возвращается в равновесное состояние  $M_0$ :

$$M_z(t) = M_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right), \quad (2.22)$$

где  $t = 0$  – момент времени выключения магнитного поля  $B_0$ ;

$T_1$  – характеристическое время уменьшения намагниченности  $M_z$  в  $e$  раз.

Это высвобождение энергии возбужденного состояния осуществляется через различные механизмы обмена с окружением ядра или «решеткой», что приводит к термину спин-решеточная релаксация [62].

Спин-спиновая релаксация (поперечная) – процесс исчезновения намагниченности системы в плоскости  $x'y'$ . После воздействия полем  $B_1$  с соответствующей частотой на систему, возникает намагниченность в плоскости  $x'y'$ , при дальнейшем выключении поперечного поля пропадает фазовая когерентность спинов в плоскости  $x'y'$  и обе проекции  $M'_x$  и  $M'_y$  будут стремиться к нулю, что описывается уравнениями:

$$\frac{dM_{x(y)}}{dt} = \frac{-M_{x(y)}}{T_2} \quad (2.23)$$

$$M_{x(y)}(t) = M_{x(y)} \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right), \quad (2.24)$$

Спин-спиновая релаксация протекает быстрее чем спин-решеточная релаксация, поэтому выполняется условие  $T_2 \leq T_1$  [62].

При рассмотрении реальных систем ядер сигнал, получаемый от системы, характеризуется некоторым распределением частот, вызванным изменяющимся значением ГЭП в пределах образца. Такой разброс частот в спектре может быть обусловлен искажением структурных параметров, например, наличием дефектов в кристаллической решетке или температурных напряжений и градиентов, в результате чего в образце возникает электрическая неоднородность. Разница значений ГЭП в системе приводит к разным частотам прецессии ядерных спинов. После приложения РЧ-импульса к системе спинов, компоненты макроскопической намагниченности синфазны, но со временем фазовая когерентность исчезает и намагниченность системы в направлении поперечного магнитного поля падает до нуля. Время спада намагниченности системы после РЧ-импульса обозначается как  $T_2^*$ . Параметр  $T_2^*$  характеризует суммарный вклад от спин-спиновых взаимодействий и неоднородности магнитного поля в ширину линии:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \delta B_0 \pi. \quad (2.25)$$

## 2.4 Методы измерения времени спин-решеточной релаксации

Для измерения спин-решеточной релаксации часто применяется метод инверсии-восстановления (inversion-recovery). Суть метода заключается в применении  $\pi$  импульса, который инвертирует макроскопическую намагниченность, после чего намагниченность возвращается в исходное состояние.

Для определения скорости восстановления ядерной намагниченности через время  $\tau$  подаются импульсы  $\pi/2$ . После того, как сигнал записан, необходимо добавить время задержки, равное от 3 до 5 временам  $T_1$ , что позволяет ядерной намагниченности полностью восстановиться. Эксперимент повторяется с последовательно увеличивающимися значениями времени  $\tau$ , вплоть до максимального времени, заданного экспериментатором (рисунок 2.9). Намагниченность нарастает после каждого эксперимента в соответствии с выражением:

$$M(\tau) = M(0) \left[ 1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right], \quad (2.25)$$

где  $M(0)$  - намагниченность при  $\tau = 0$ ;

$T_1$  - время, характеризующее спад продольной компоненты ядерной намагниченности [61].

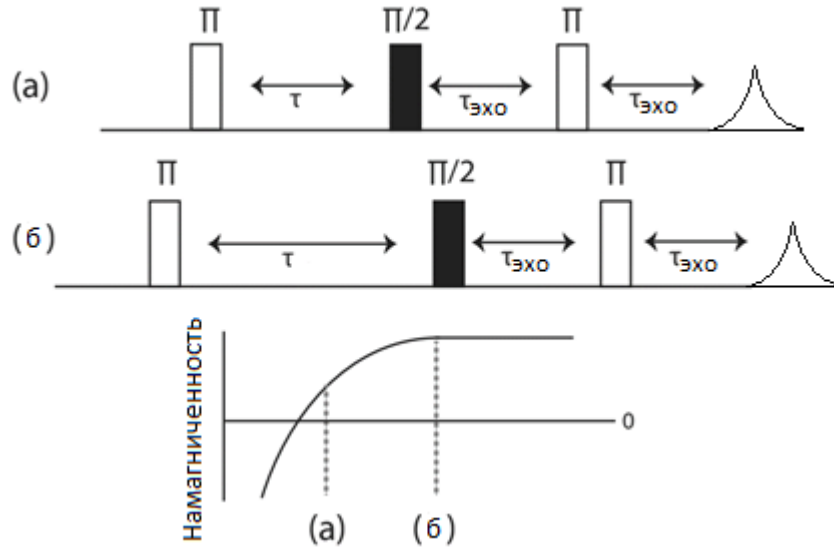


Рисунок 2.9 – Серия импульсов для метода инверсии-восстановления. (а) частичная намагниченность, (б) насыщение.

Другим распространенным методом измерения  $T_1$  является метод с импульсной последовательностью насыщения-восстановления (saturation-recovery) макроскопической намагниченности.

Последовательность насыщения-восстановления состоит из набора  $\pi/2$  – импульсов на резонансной частоте, разделенных временным интервалом  $t$ , после которого через время  $\tau$  следует детектирующий импульс  $\pi/2$  (рисунок 2.10).

Восстановление намагниченности системы вдоль оси  $z$  увеличивается в соответствии с выражением [62]:

$$M(\tau) = M(0) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right] \quad (2.26)$$

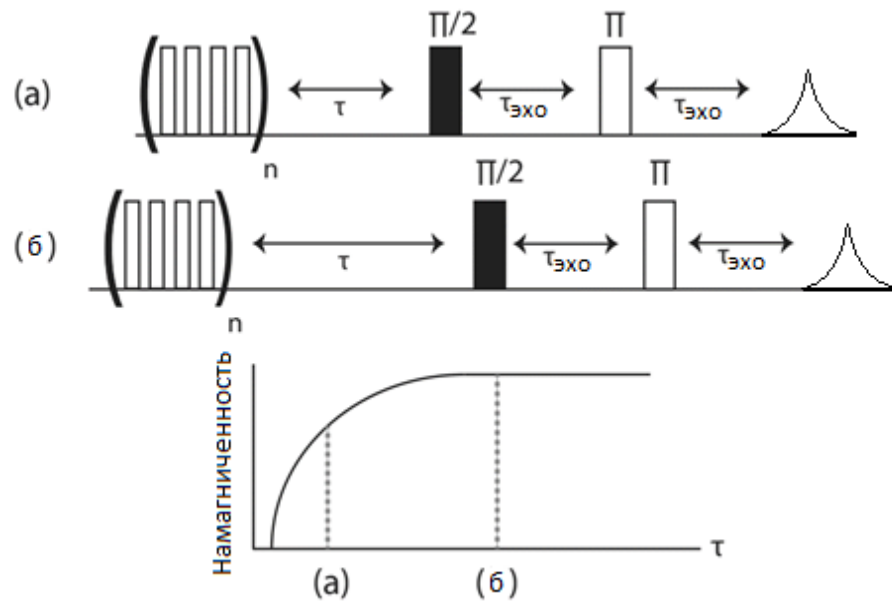


Рисунок 2.10 – Серия импульсов для метода насыщения-восстановления. (а) намагниченность не достигает равновесного состояния, (б) намагниченность достигает насыщения.

## Глава 3 ЯМР-спектрометр и методика модернизации

### 3.1 Основная схема ЯМР-спектрометра

Результаты, представленные в данной работе, были выполнены на модернизированном спектрометре Bruker MSL-300. В процессе проведения экспериментальной деятельности была разработана и реализована методика модернизации действующего ЯМР-спектрометра Bruker MSL-300 с применением современных цифровых устройств и комплектующих. В процессе модернизации были сохранены оригинальный широкополосный 250-ваттный усилитель, РЧ-синтезатор с частотным диапазоном 0-250 МГц и узкополосный предусилитель. Изменения коснулись контроллера Aspect и управляющей программы DisMSL, которые в процессе модернизации были заменены. Так же изменению подверглись устаревшие блоки формирования РЧ-импульсов и регистрации сигнала, что существенно повысило надежность и ремонтпригодность спектрометра. После модернизации спектрометр управляется современным персональным компьютером (ПК) на базе операционных систем Windows.

Принципиальная схема ЯМР/ЯКР-спектрометра представлена в виде магнитной системы с ЯМР-датчиком, передающего и принимающего трактов. Передающий тракт необходим для отправки последовательности мощных РЧ-импульсов на катушку датчика для выведения спиновой системы ядер из равновесного состояния. В передающий тракт входят: синтезатор частот, генерирующий гармонический сигнал заданной частоты; генератор импульсной последовательности, создающий ТТЛ-импульсы; амплитудный модулятор, формирующий РЧ-импульсы и передатчик (усилитель) мощности РЧ-импульсов.

РЧ-импульсы поступают в ЯМР-датчик, отклик которого (в виде сигнала свободной индукции или спинового эха) направляется в приемный тракт спектрометра. Принимающий тракт системы состоит из элементов, необходимых для регистрации сигналов отклика спиновой системы и усиления их до необходимой величины (1 – 100 мВ). Сигнал, поступивший в приемный тракт из



датчика слабый (порядка мкВ), поэтому он усиливается с помощью предусилителя сигнала, оцифровывается и подвергается дальнейшей обработке и анализу.

### **3.2 Использование элементной базы спектрометра Bruker MSL-300**

В процессе модернизации спектрометра Bruker MSL-300 применялись современные РЧ-компоненты производства Mini-Circuits (США), Anzac (M/A-COM, США), HD Communications (США), Alan (США), DL Instruments (США), MITEQ (США), Pico Technology (Великобритания), Актаком (Россия). Применение данных устройств в конструкции модернизированного спектрометра обуславливается высокой надежностью, низким уровнем шумов, высокой энергоэффективностью компонентов, и, что особенно важно, исполнением в корпусе с 50-омными коаксиальными BNC или SMA разъемами, в результате чего схема спектрометра становится унифицированной.

Как было указано ранее, при модернизации спектрометра в соответствии с методикой, сохраняются некоторые исходные компоненты спектрометра Bruker MSL-300:

1. Синтезатор частоты спектрометра Programmed Test Sources PTS-250, обладающий широким диапазоном частот 0-250 МГц и стандартом стабильности частоты ОСХО.

2. В исходной схеме спектрометра Bruker MSL-300 присутствует широкополосный твердотельный усилитель мощностью 250 Вт, который является частью предварительного каскада для 4 кВт узкополосного усилителя. В процессе работы было установлено, что усилителя мощностью 250 Вт достаточно для большей части задач твердотельного ЯМР. Преимуществами данного усилителя мощности являются высокая скорость включения по управляющему сигналу blanc ( $\leq 100$  нс), высокая степень линейности и резкие фронты сигнала.

3. Предусилитель, присутствующий в изначальной конструкции ЯМР-спектрометра Bruker MSL-300 также сохранен при модернизации. Преимуществами этого предусилителя являются низкий уровень собственных шумов и малое время парализации ( $\leq 3$  мкс). К недостаткам можно отнести узкую

частотную полосу усиления, что требует подстройки предусилителя при изменении частоты более чем на 10 %, и сильную частотную зависимость коэффициента усиления, что может приводить к искажению спектров.

### 3.3 Устройство модернизированного ЯМР-спектрометра

С целью замены управляющей системы Aspect-3000 и переноса управления спектрометром на современный ПК используется плата W8BL USB-PTS Interface, которая позволяет управлять синтезатором частоты PTS-250.

В роли генератора ТТЛ-импульсов используется цифровой генератор слова Актаком АНР-3516, соединенный с ПК посредством USB интерфейса.

Модулятор спектрометра построен на двух последовательно включенных ТТЛ-переключателях ZASWA-2-50DR производства Mini-Circuits. Такая схема позволяет компенсировать низкую скорость переключения и создать резкие фронты импульсов. Схема фазовой циклизации [63] по двум импульсным последовательностям (фаза первого  $\pi/2$ -импульса  $0^\circ$  и  $180^\circ$ ) реализована с помощью разветвителя фаз на  $0^\circ$  и  $180^\circ$  Mini-Circuits ZFSCJ-2-1 и двух переключателях ZYSW-2-50DR. Усиление ослабленного разветвителями сигнала с синтезатора производится с помощью дополнительного широкополосного усилителя 6 – 8 дБ. Амплитуда выходного сигнала настраивается ослаблением сигнала с синтезатора регулируемым аттенюатором с шагом 0,1 дБ в диапазоне 0 – 70 дБ (рисунок 3.1).



МГц). Дополнительно на выходе приемника стоят регулируемые активные фильтры низкой частоты DL Instruments 4302. В приемнике не используется переверт фазы на  $180^\circ$ , в случае использования фазовой циклизации данная операция выполняется математически после оцифровки сигнала.

Оцифровка сигнала, полученного от датчика, производится с помощью осциллографа Pico Technology PicoScope 5242D. PicoScope 5242D имеет быстрый интерфейс USB 3.0, что позволяет получить минимальный период повторений  $D_0 \approx 40$  мс, высокое вертикальное разрешение 15 бит в двухканальном режиме и высокую частоту оцифровки  $f = 125$  МВывб/с, благодаря частоте пропускания осциллографа 60 МГц можно оцифровывать сигналы до 60 МГц без участия приемника в режиме прямого цифрового квадратурного детектирования.

Управление спектрометром реализовано в среде National Instruments LabVIEW. Программа позволяет использовать приемник в двух режимах:

1. Аналоговый режим работы приемника: действительная и мнимая части сигналов с выходов настраиваемых НЧ-фильтров DL Instruments 4302 подаются на вход АЦП. Ограничение частотного диапазона в этой схеме зависит от максимальной частоты синтезатора частоты и РЧ-блоков, составляющих приемник и модулятор. Ограничение данной схемы спектрометра в 20-200 МГц накладывается блоком разветвителя фаз Anzac JH-131

2. Цифровой режим работы приемника (при частотах ниже 60 МГц, в пределах полосы пропускания АЦП): сигнал, усиленный на входе приемника MITEQ AU-1579, подается на один из входов АЦП, на второй вход АЦП подается опорный сигнал с синтезатора частоты. Квадратурное детектирование производится по схеме умножения исходного сигнала на оцифрованный синус, подаваемый с синтезатора частоты и на косинус, полученный из синуса. Определение косинуса происходит путем смещения исходного массива оцифрованного синуса  $\sin(\omega t)$  на  $n$  точек. Такое умножение аналогично добавлению постоянного угла  $\varphi = \omega n/f$ , где в дальнейшем применяется формула синуса суммы углов  $\sin(\omega t + \varphi) = \sin(\omega t)\cos(\varphi) + \cos(\omega t)\sin(\varphi)$ , из которой вычисляется  $\cos(\varphi)$ . Значение  $n$  варьируется таким образом, чтобы угол  $\varphi$  был равен

примерно  $\pi/3$ . Такое значение угла обусловлено нулевым значением косинуса, которое возникает при значении угла  $\pi/2$  и приводит к ошибке.

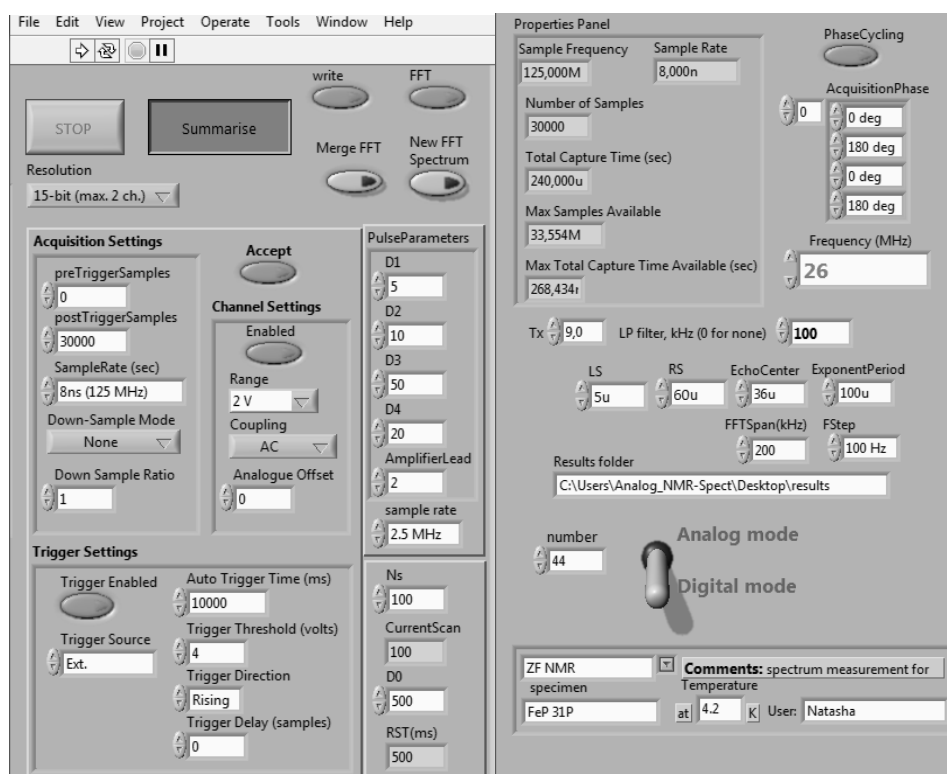
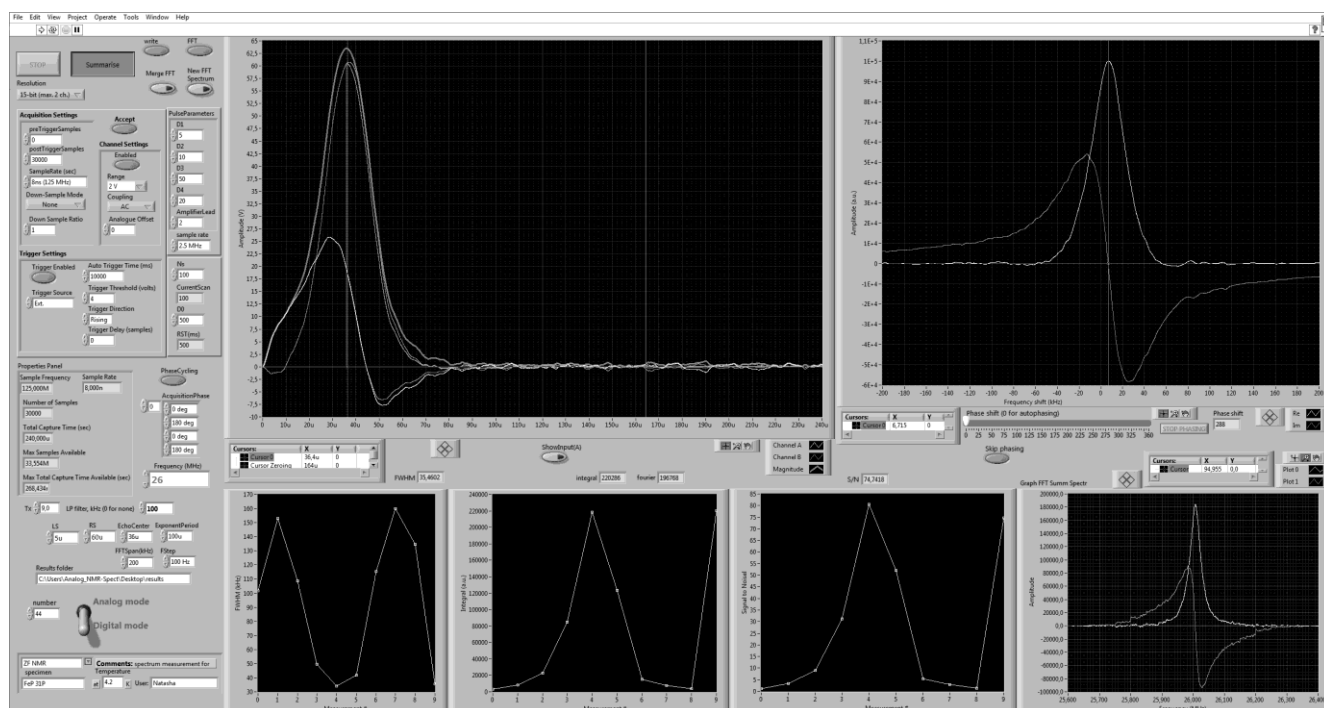


Рисунок 3.2 – Интерфейс программы спектрометра и увеличенная настроечная панель программы.

Левая часть интерфейса (увеличенное изображение рисунок 3.2, нижний ряд) программы отведена под настраиваемые параметры спектрометра.

Импульсная последовательность TTL-генератора Aktakom АНР-3516 задается посредством изменения настроек  $D_0, D_1, D_2, D_3, D_4, N_s$  в блоке Pulse Parameters. Блок управления АЦП PicoScope 5242D определяет все параметры работы АЦП, в частности, частоту дискретизации, задаваемую временным отрезком между соседними точками АЦП, битность и чувствительность АЦП в форме максимального входного напряжения в вольтах. Блок настройки параметров обработки сигнала содержит частоту математического НЧ-фильтра Баттерворта, пределы интегрирования ( $L_s$  и  $R_s$ ), параметры комплексного Фурье-преобразования сигнала: положение центра эха (начало Фурье-преобразования), ширина окна, шаг по частоте, показатель сглаживающей экспоненты.

На рабочем экране (левый верхний) отображается результат накопления сигнала: действительная и мнимая части, а также магнитуда сигнала, рассчитываемая как корень из суммы квадратов действительной и мнимой части. В цифровом режиме также предусмотрен вывод необработанного сигнала с предусилителя.

На втором экране (правый верхний) отображается результат Фурье-преобразования после накопления, начиная от положения, задаваемого параметром "echo center". На четырех небольших экранах внизу отображается (слева направо): ширина на полувысоте (FWHM) Фурье-образа; интеграл сигнала спинового эха в пределах  $L_s - R_s$ ; соотношение сигнал/шум, определяемое как отношение интеграла сигнала к интегралу шумов в конце временного окна в одинаковом временном промежутке  $L_s - R_s$ ; ЯМР-спектр, полученный методом суммирования Фурье-образов [64–66].

### **3.4 Сравнительное тестирование модернизированного и исходного спектрометров**

Для оценки изменения чувствительности спектрометра Bruker MSL-300 после модернизации, была проведена серия ЯКР-измерений на ядрах  $^{63}\text{Si}$  на частоте 26.0 МГц при комнатной температуре. По результатам испытаний были оценены показатели отношения сигнал/шум исходного и модернизированного

спектрометров. Эксперимент проводился на трех образцах: чистый  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , разбавленные  $\text{NaCl}$  в соотношении 1:10 и 1:20 по массе. Для эксперимента использовался стандартный твердотельный датчик Bruker Z32v HP с оригинальной катушкой и оригинальным спектрометром Bruker MSL-300. Длительность  $\pi/2$  импульса была выбрана 5 мкс,  $\pi$ -импульса – 10 мкс, расстояние между импульсами – 50 мкс, наполняющая частота импульсов – 26.0 МГц, мощность подбиралась по максимуму интеграла спинового эха.

Таблица 3.1 – Соотношения сигнал/шум в экспериментах ЯКР на  $^{63}\text{Cu}$  в различных образцах и на различных спектрометрах.

Образец	Число накоплений	Модернизированный спектрометр Analogue mode	Модернизированный спектрометр Digital mode	Стандартный Bruker MSL-300
$\text{Cu}_2\text{O}$	50	65,5	61,1	38,8
	100	86,5	86,9	50,5
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{NaCl}$ 1:10	50	4,6	3,5	2,9
	100	5,4	4,9	5,1
	200	7,2	7,5	4,0
	500	11,6	11,1	7,5
	1000	17,7	19,0	14,7
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{NaCl}$ 1:20	50	2,2	2,4	1,5
	100	3,1	2,8	2,0
	200	3,9	3,6	3,2
	500	5,7	6,0	4,7
	1000	9,3	7,8	5,9
	2000	11,7	10,6	6,7

Полученное отношение сигнал/шум модернизированного спектрометра в среднем в 1,5 раза выше, чем для оригинального ЯМР-спектрометра Bruker MSL-300 (таблица 3.1). Разница становится особенно заметна для слабых сигналов в сильно разбавленных образцах.

### 3.5 Разработка ЯМР-датчика для спектрометра

В процессе модернизации спектрометра Bruker MSL-300 автором был разработан и реализован ЯМР-датчик, отвечающий всем необходимым требованиям эксперимента.

ЯМР-датчик с радиотехнической точки зрения представляет собой резонансный контур, задача которого заключается в создании поперечного переменного магнитного поля в области образца для выведения спиновой системы из равновесного состояния и дальнейшего детектирования отклика системы в виде магнитной индукции, возникающей в процессе прецессии магнитных моментов исследуемых ядер.

Конструкция датчика в первую очередь была обусловлена диаметром шахты криостата (36 мм), следующим ограничивающим условием была необходимость работы в широком диапазоне частот без изменения катушки в датчике. Кроме того, при работе в широком диапазоне температур необходима возможность изменения уровня согласования.

Для удовлетворения указанных условий в конструкции ЯМР-датчика была реализована схема с двумя конденсаторами: согласующий конденсатор  $C1$  – элемент, согласующий колебательный контур с подводящей 50-омной линией и настроечный конденсатор  $C2$  – элемент, отвечающий за резонансную частоту колебательного контура. Колебательный контур шунтирован резистором  $R$  для уменьшения добротности контура.

Конструкция датчика предусматривает наличие пленочного нагревательного элемента на наружной стороне колпачка, закрывающем образец, для работы в большом температурном диапазоне. Конденсаторы имеют переменную емкость, перестройка конденсаторов  $C1$  и  $C2$  производится в диапазоне от 2 пФ до 20 пФ (рисунок 3.3).



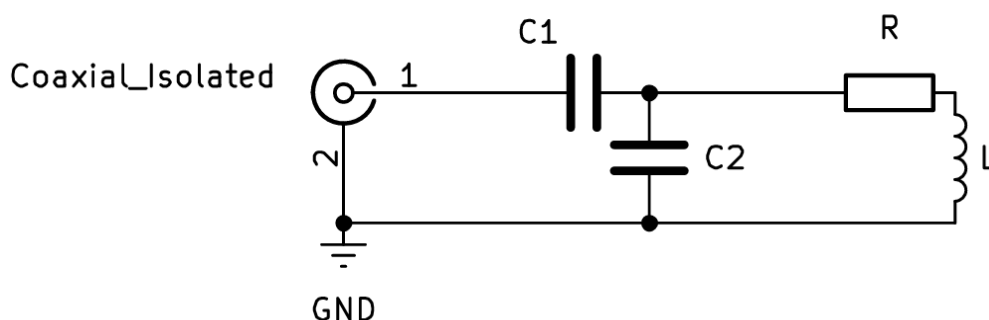


Рисунок 3.3 – Электрическая схема ЯМР-датчика с двумя конденсаторами.  $C1$  – согласующий конденсатор,  $C2$  – настроенный конденсатор,  $L$  – катушка индуктивности,  $R$  – резистор.

В катушке индуктивности датчика  $L$  генерируются РЧ-импульсы, определяющие величину и длительность приложения поперечного поля к исследуемому образцу, находящемуся в катушке. После окончания передачи импульсной последовательности в катушке индуктивности возникает индукционный ток, генерируемый прецессией магнитных моментов ядер. Таким образом датчик возбуждает систему и детектирует ядерную намагниченность.

Для расчета колебательного контура ЯМР-датчика применимы следующие отношения:

$$2\pi\nu_0(LC)^{\frac{1}{2}} = 1, \quad (3.1)$$

$$\frac{2Q}{3\nu_0} \approx T_R \approx 4RC. \quad (3.2)$$

Наибольшая чувствительность приемника достигается при максимально возможном значении индуктивности катушки ЯМР-датчика. Зная индуктивность катушки, можно вычислить необходимую емкость конденсаторов:

$$\omega^2 LC_2 = 1, \quad (3.3)$$

$$\frac{Q\omega LC_2^2}{C_1 + C_2} = 50 \text{ Ом}. \quad (3.4)$$

Для исследования образца при различных температурах, в конструкции ЯМР-датчика предусмотрен безындукционный пленочный нагреватель, расположенный на внешней стенке колпачка, закрывающего образец и катушку.

Наличие управляемого нагревателя и температурного датчика, подведенного к зоне образца, дает возможность производить измерения в широком диапазоне температур.

На рисунке 3.4 приводится общий вид ЯМР-датчика VT132H, где видно, что из-за ограничений по диаметру шахты конденсаторы разнесены в пространстве датчика.



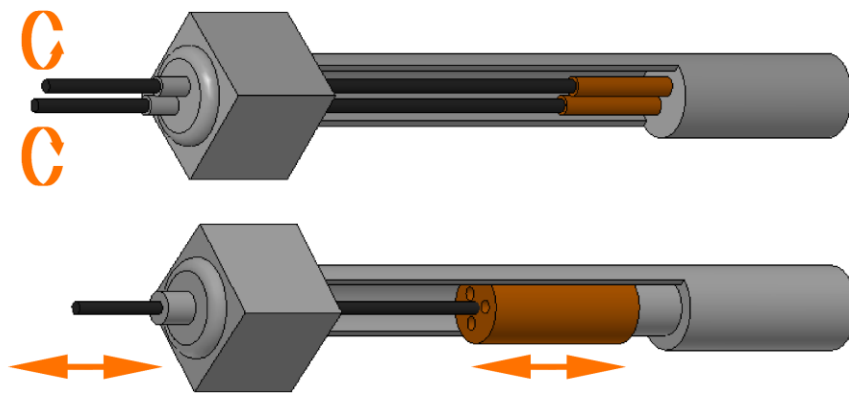
Рисунок 3.4 – Схематическое изображение ЯМР-датчика VT132H.

### 3.6 Система автоматической настройки ЯМР/ЯКР-датчиков

Ядерно-резонансная спектроскопия твердого тела часто подразумевает эксперименты с широкими спектрами, где спектр измеряется с разверткой по частоте в больших диапазонах. Каждый шаг по частоте в таких экспериментах настраивается исследователем вручную, путем изменения емкости конденсатора в датчике и перенастройки колебательного контура датчика на искомую частоту. Для сокращения время- и трудозатрат экспериментатора, для ЯМР-датчика (рисунок 3.4) автором была спроектирована и реализована автоматизированная настроечная

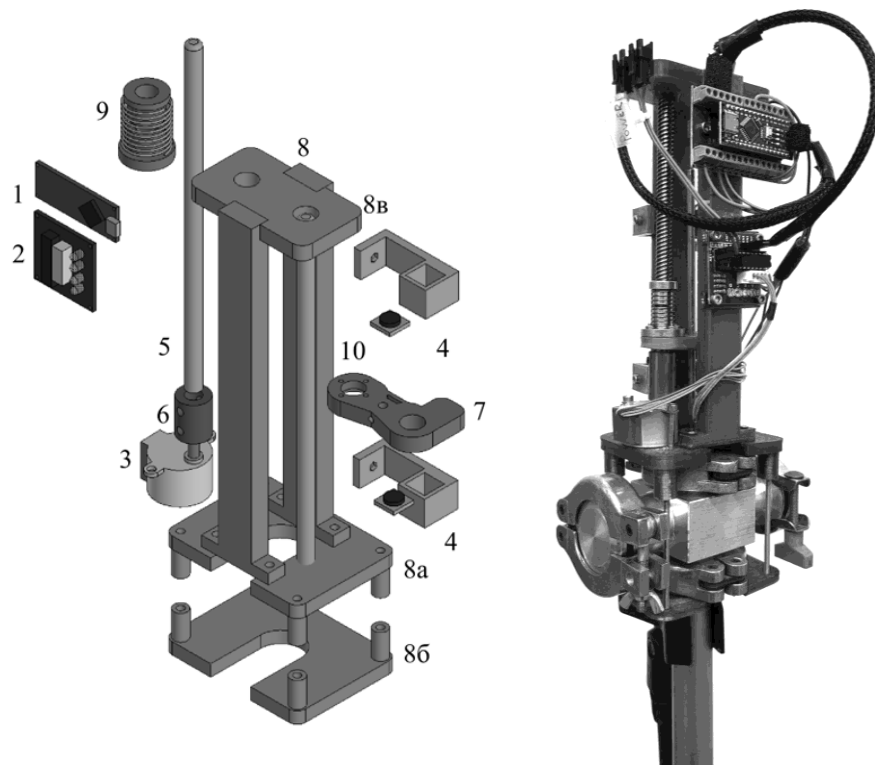
система «Йотун 1.3» («Йотун» – класс, 1.х – серия, х.3 – модификация), задача которой автоматизировать рутинную настройку датчика на каждом шаге эксперимента.

В линейку автоматических настройщиков для датчиков собственной разработки «Probe Master» входят системы классов «Йотун» и «Резонатье». В зависимости от типа управления датчика, может быть применен автонастройщик с одним или двумя двигателями, также в зависимости от датчика изменяется тип привода (рисунок 3.5).



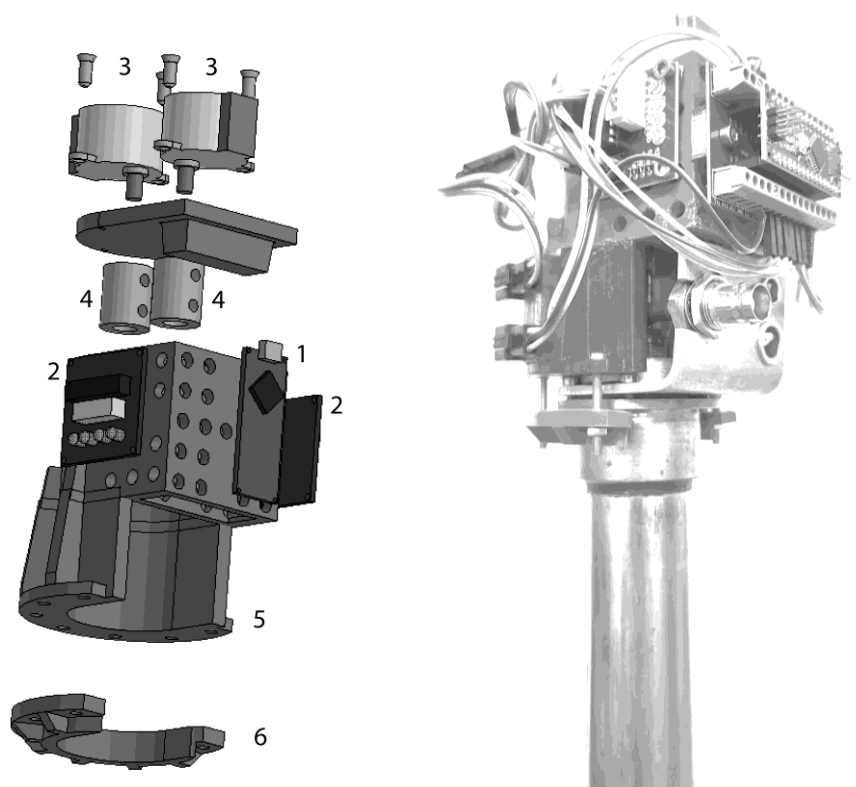
*Рисунок 3.5 - Схематичное изображение датчика с поступательным движением штока (снизу) и с вращательным (сверху). Черным цветом отмечены штоки, оранжевым - конденсаторы.*

Для датчиков с поступательным движением штока применяется система «Резонатье» (рисунок 3.6) с ходовым винтом, для датчиков с вращательным движением – «Йотун» (рисунок 3.7), где двигатель напрямую соединен со штоком.



*Рисунок 3.6 - Проект автонастройщика и готовая система “Резонанье 2.2” на датчике. 1 - Arduino Nano. 2 - UNL2003NA2 плата управления. 3 - Шаговый двигатель 28BYJ-48. 4 - Кнопки Н6 (концевые выключатели) с креплением. 5 - Трапецевидный винт TR8x8. 6 - Муфта соединительная 5x8. 7 - Крепежная консольная пластина, удерживающая штوك датчика. 8 - PET-G оснастка. 8а - опорная пластина. 8б - прижимная пластина. 8в - поперечная пластина. 9 - ходовая гайка Т8. 10 - направляющая.*

Для датчика, разработанного в ходе выполнения работы (рисунок 3.4), был спроектирован и изготовлен автонастройщик класса «Йотун» первой серии. В основе системы «Йотун 1.3» лежит общедоступная на масс-маркете платформа Arduino Nano V3.0 и терминальный адаптер, упрощающий монтаж и эксплуатацию модулей системы. Выбор платформы Arduino Nano V3.0 обусловлен тем, что платформа удовлетворяет всем предъявляемым требованиям к системе: имеет компактный форм-фактор, обладает 14 цифровыми входами и выходами и питанием 5 В и 3,3 В, имеет понятную настройку и большое количество готовых библиотек.



*Рисунок 3.7 - Проект автонастройщика и готовая система «Йотун 1.3» на датчике VT132H. 1 - Arduino Nano. 2 - UNL2003NA плата управления. 3 - Шаговый двигатель 28BYJ-48. 4 - Муфта соединительная 5x8. 5 - PET-G оснастка. 6 - прижимная пластина.*

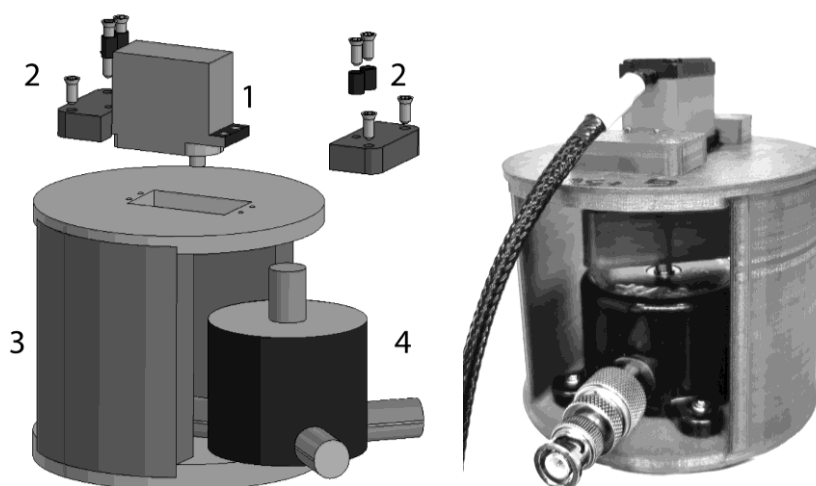
Для размещения системы «Йотун 1.3» на верхней площадке датчика (рисунок 3.4(7)) была подготовлена оснастка в виде цилиндрической конструкции из полиэтилентерефталатгликоля (PET-G) и полилактида (PLA) методом FDM 3D-печати (FDM – Fused Deposition Modeling, метод послойного наплавления) (рисунок 3.7). Несущая конструкция надежно крепится к датчику с помощью прижимной пластины (6).

На оснастке расположены все электромеханические модули системы: платформа Arduino (1), шаговые двигатели (3) и их управляющие платы (2). Система «Йотун 1.3» посредством шаговых двигателей 28BYJ-48 управляет штоками датчика в соответствии с поданными командами. Четырехфазный шаговый двигатель 28BYJ-48 обладает высоким коэффициентом редукции 1/64,

что позволяет очень точно позиционировать шток датчика ( $5,625^\circ$  поворота винта (5) за шаг). Штоки и двигатели жестко связаны муфтами 5x8 (4).

В любую систему автоматического настройки «Йотун» или «Резонатье» входит два компонента: автонастройщик и коаксиальный переключатель. Задача коаксиального переключателя – связь датчика и цифрового анализатора спектра или спектрометра, в зависимости от выполняемого сценария.

Коаксиальный переключатель обеспечивает селективную двустороннюю связь компонентов и реализован на основе механического переключателя RS Coaxial Switch 651-850 с двумя выходами и одним входом. Коаксиальным кабелем на вход подключается датчик, на выходы, между которыми происходит переключение, подключаются спектрометр и измеритель амплитудно-частотной характеристики (АЧХ).



*Рисунок 3.8 - Проект управляющей системы коаксиального переключателя и ее реализация в рамках готовой системы «Резонатье 2.2». 1 - Сервопривод TD-8329MG. 2 - Виброподвес на сайлентблоках. 3 - PET-G оснастка. 4 - Коаксиальный переключатель RS Coaxial Switch 651-850.*

Коаксиальный переключатель реализован на PET-G оснастке, на которой размещен цифровой сервопривод TD-8329MG. Сервопривод управляется платформой Arduino Nano V3.0 и поворачивает коаксиальный переключатель между двумя положениями ключа: 1 – спектрометр и 2 – цифровой анализатор

спектра. Виброподвес на сайлентблоках (2) гасит колебания и допускает смещение сервопривода перпендикулярно оси в случае нарушения соосности сервопривода и коаксиального переключателя.

Программная часть управления автоматическими настройщиками представляет собой дополнение к программе спектрометра, выполненного в среде LabVIEW. Гибкость среды позволила интегрировать исполняемую часть автонастройщика непосредственно в программу спектрометра (рисунок 3.9). Такое решение сделало измерение спектра полностью автоматизированным. При использовании LabVIEW в роли управляющей программы, на платформу Arduino загружается драйвер, и платформа выполняет роль внешнего устройства ввода-вывода, в памяти Arduino нет исполняющей программы.

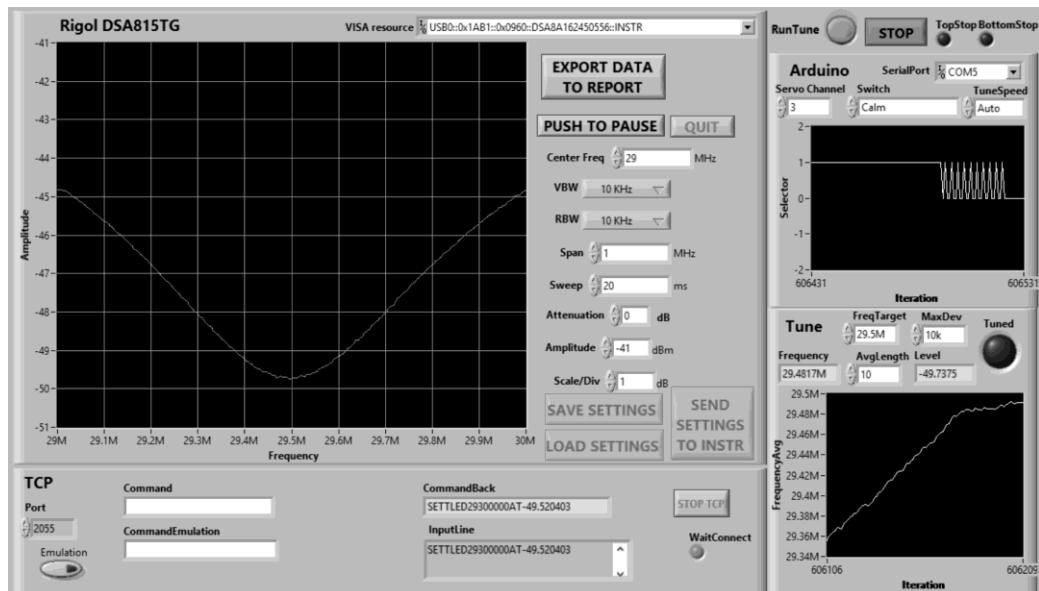


Рисунок 3.9 – Элемент интерфейса программы спектрометра для управления системой автонастройщика.

Элементы системы автоматического настройщика подключены по схеме, представленной на рисунке 3.10.

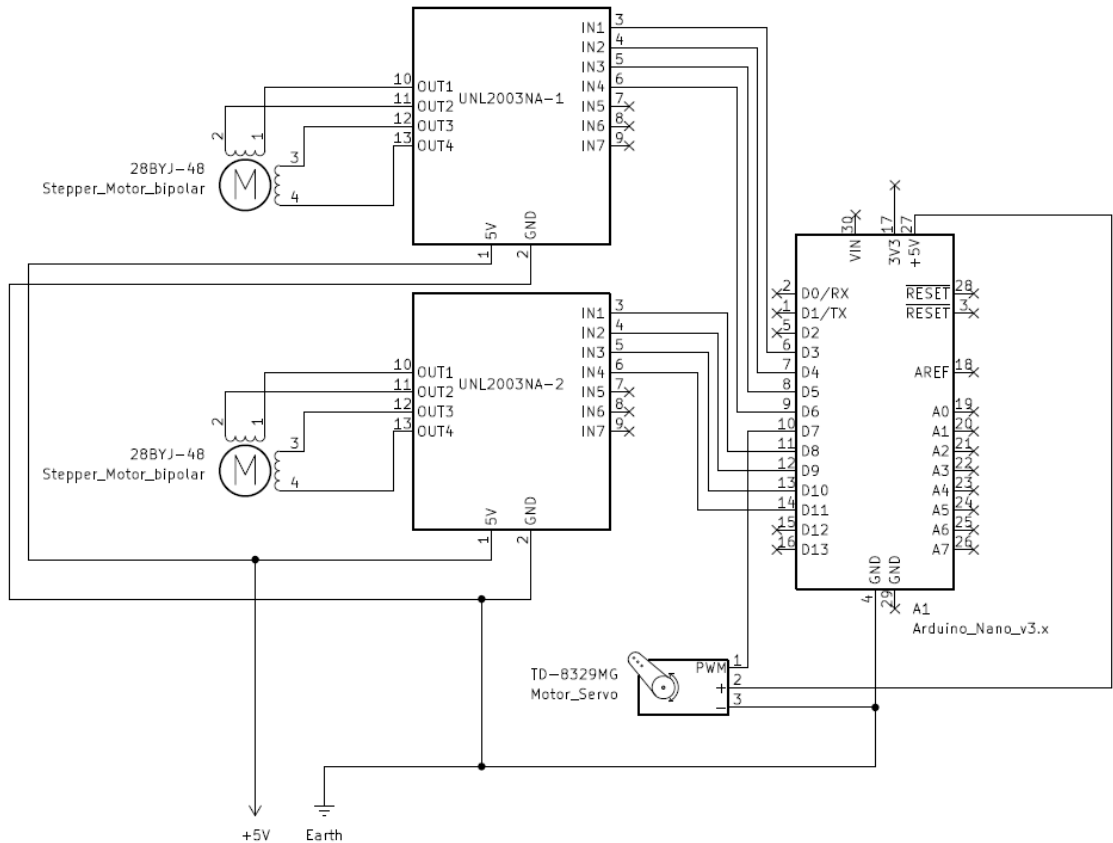


Рисунок 3.10 – Принципиальная схема системы «Йотун».

### 3.6 Результаты модернизации спектрометра

Модернизация аналогового спектрометра Bruker MSL-300 с использованием современных компонентов позволяет довести устаревшее устройство до современных требований ЯМР-спектроскопии твердого тела с минимальными финансовыми затратами по сравнению с современными коммерческими ЯМР-спектрометрами. Кроме того, разработанная методика позволяет реализовать систему с высокой ремонтпригодностью и унификацией для дальнейшего развития.

Управление спектрометром после модернизации осуществляется с помощью программного обеспечения LabVIEW, что позволяет полноценно настраивать как условия эксперимента, так и проводить его первичную обработку. Отношение сигнал/шум модернизированного спектрометра увеличивается в среднем в 1,5 раза относительно оригинального спектрометра Bruker MSL-300.



Создание собственной линейки систем автоматической настройки датчиков «Probe Master» позволило изменить устоявшуюся практику ручной перенастройки ЯМР/ЯКР-датчиков экспериментатором и автоматизировать рутинный процесс, сделав измерения независимыми от человеческого фактора и круглосуточными. Стоимость и доступность компонентов позволяет реализовать систему автоматической настройки в рамках любой лаборатории.

## Глава 4 Сверхпроводящее интерметаллическое соединение $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$

### 4.1 Кристаллическая и электронная структуры соединения $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ в нормальном и сверхпроводящем состояниях

Синтез образца  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  был проведен группой профессора А. В. Шевелькова на Химическом факультете МГУ в соответствии с методикой, описанной в литературе [17]. Молибден, галлий и сурьма смешивались в стехиометрическом соотношении, помещались в кварцевую трубку и запаивались в вакууме. Смесь отжигалась в течении 7 дней при температуре 873 К и охлаждалась до комнатной температуры. Спеченный образец измельчался и прессовался в таблетку с последующим отжигом при 873 К в течение 5 дней. После отжига проводилась закалка в холодной воде.

Чистота синтезированного образца подтверждается рентгеноструктурным анализом, проведенным с помощью порошкового дифрактометра Malvern Panalytical X'pert<sup>3</sup> (CuK $\alpha$  излучение,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , детектор Medipix PIXcel<sup>1D</sup>). Порошковая дифрактограмма  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  подтверждает полное совпадение с расчетной дифрактограммой и наличием  $\sim 1 \%$  примеси GaSb (рисунок 4.1).

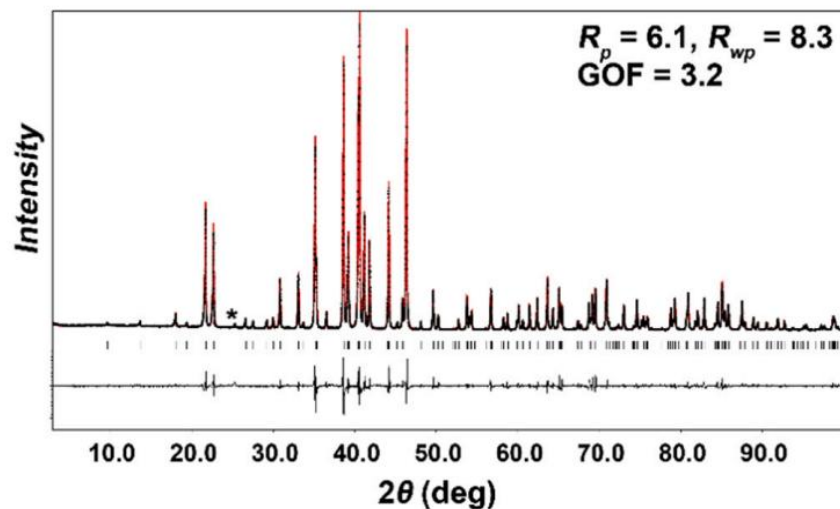


Рисунок 4.1 - Экспериментальные (черные точки) и расчетные (красная линия) порошковые рентгеновские дифрактограммы  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ . Положения пиков и разностной кривой, соответственно, показаны черным цветом и черной линией в нижней части. Звездочкой обозначена примесь GaSb  $\sim 1 \%$  [67].

Кристаллическая решетка  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  обладает тетрагональной пространственной группой  $I4/m$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 12,945(6)$  Å и  $c = 5,309(3)$  Å. Атомы Mo располагаются в центре многогранников  $\text{MoGa}_{10}$ . Многогранники  $\text{MoGa}_{10}$  имеют общие треугольные грани с кубоктаэдром  $\text{SbGa}_{12}$  так, что восемь многогранников  $\text{MoGa}_{10}$  окружают один кубоктаэдр  $\text{SbGa}_{12}$  (рисунок 4.2). Кубоктаэдр искажен и атомы Sb имеют четыре коротких (2,8 Å) и восемь длинных (3,3 Å) связей с атомами Ga [17]. Координаты атомов в кристаллической структуре  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  приведены в таблице 4.1. Существует четыре неэквивалентных кристаллографических позиции галлия, что имеет важное значение для ЯМР- и ЯКР-спектроскопии на изотопах  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  в этом соединении. Наблюдаемые ЯКР-частоты для этих позиций, также перечисленные в таблице 4.1, сильно отличаются по значению.

*Таблица 4.1 – Атомные координаты в кристаллической структуре  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  [17] и экспериментальные ЯКР частоты  $^{69}\nu_{\text{exp}}$  и  $^{71}\nu_{\text{exp}}$  при 77 К для изотопа  $^{69}\text{Ga}$  для различных кристаллографических положений галлия.*

Атом	Позиция	x	y	z	$^{69}\nu_{\text{exp}}$ (МГц)	$^{71}\nu_{\text{exp}}$ (МГц)
Mo1	8h	0,419(10)	0,232(9)	0		
Ga1	8h	0,057(15)	0,209(12)	0	39,97	25,20
Ga2	8h	0,365(13)	0,428(18)	0	22,13	13,95
Ga3	16i	0,363(12)	0,066(11)	0,249(3)	27,99	17,63
Ga4	8f	0,25	0,25	0,25	33,83	21,33
Sb1	2a	0	0	0		

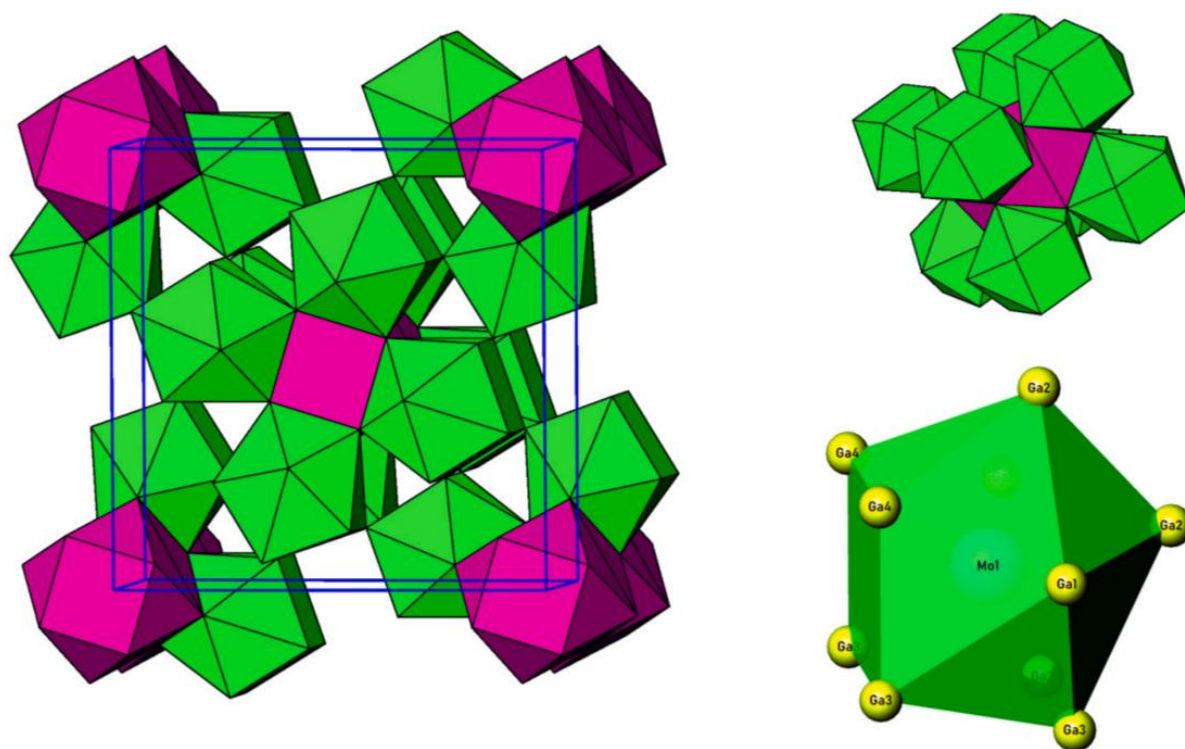


Рисунок 4.2 - Кристаллическая структура  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ .

Электронная структура соединения  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{21}$  с оптимизированными параметрами элементарной ячейки наследует некоторые особенности исходной структуры  $\text{MoGa}_4$ . Валентная зона и зона проводимости образованы одним и тем же набором атомных состояний. Кроме того, валентная зона и зона проводимости в исходном соединении  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{21}$  разделены провалом в плотности состояний, который находится точно при концентрации 18 валентных электронов на атом молибдена. Соответственно, при замещении атома галлия на атом сурьмы в соединении  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  уровень Ферми смещается в зону проводимости, что приводит к металлическому основному состоянию с высокой плотностью состояний около уровня Ферми.

Согласно рассчитанному Гамильтониану заселенности орбиталей, взаимодействия Mo-Ga являются связывающими в валентной зоне и разрыхляющими в зоне проводимости. С другой стороны, взаимодействия Ga-Ga, которые реализуются внутри кубооктаэдров  $\text{GaGa}_{12}$ , проявляют связывающие свойства. Атом  $\text{Ga}_4$  в центре кубооктаэдра  $\text{GaGa}_{12}$  связан с атомами  $\text{Ga}_1$  в его вершинах. Расчетные заряды показывают значительный перенос заряда внутри

кубооктаэдра  $\text{GaGa}_{12}$ , предполагая заметный ионный вклад в химическую связь Ga–Ga.

Таким образом, образование кубооктаэдров  $\text{GaGa}_{12}$  и появление связей Ga–Ga в соединении  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  приводят к стабилизирующему эффекту, несмотря на то что уровень Ферми находится в зоне проводимости в области с высокими значениями плотности состояний (рисунок 4.3).

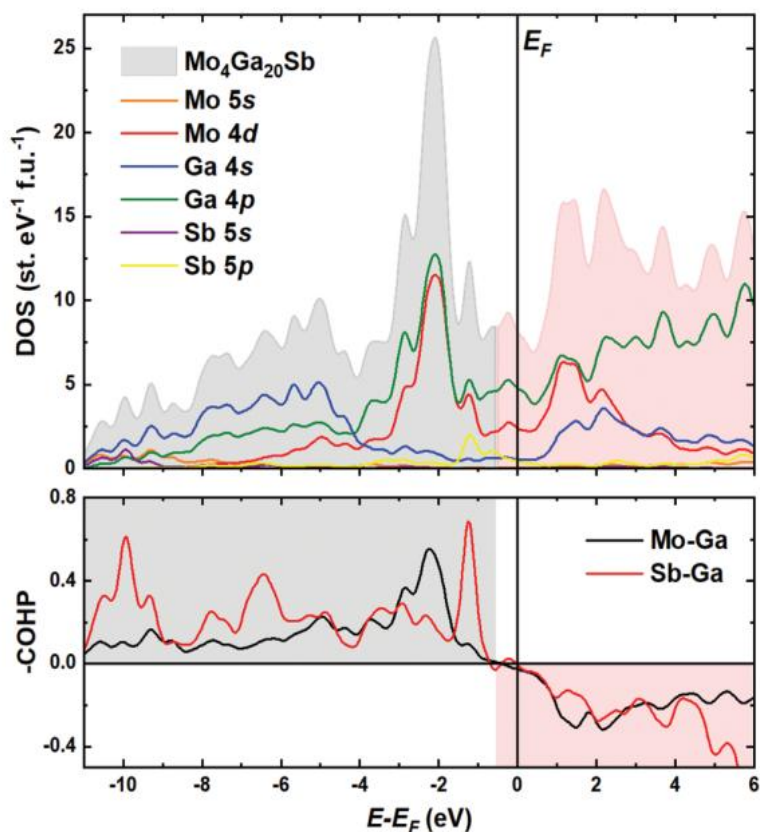


Рисунок 4.3 – Электронная структура  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ . Сверху плотность состояний, снизу Гамильтониан заселенности орбиталей. Валентная зона и зона проводимости отмечены серым и красным, соответственно. Черная вертикальная линия – положение уровня Ферми [17].

В структурном соединении типа  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{21}$ , непосредственно полученном из простого кубического соединения  $\text{MoGa}_4$ , существует семейство сверхпроводников, куда входит исследуемое соединение  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  [17,18].

Металлические свойства сверхпроводников семейства  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{21}$  подтверждаются измерением электрического сопротивления выше 10 К. Малые и

отрицательные значения магнитной восприимчивости указывают на диамагнитное поведение в этом же температурном диапазоне. При низких температурах переход в сверхпроводящее состояние образца  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  (критическая температура) происходит при 6,6 К (рисунок 4.3).

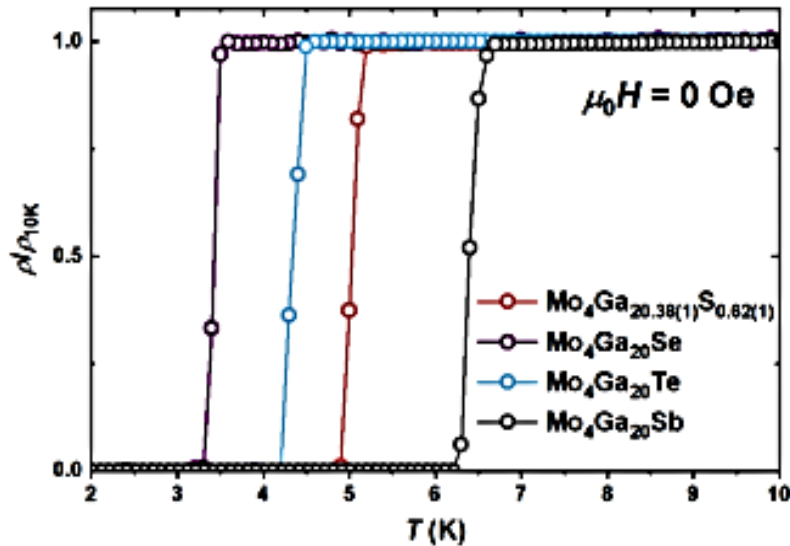


Рисунок 4.3 – Сопротивление соединений семейства  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{X}$  при низких температурах в нулевом магнитном поле [17].

Объемная сверхпроводимость II рода подтверждена измерениями удельного сопротивления, намагниченности и теплоемкости. Теплоемкость, измеренная в сверхпроводящем и нормальном состояниях для семейства сверхпроводников  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{X}$ , использованная для расчета электронного вклада  $\Delta C_e/T$ , в основном описывается моделью БКШ. В случае соединений с  $X = (\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$  электронная теплоемкость хорошо описывается в рамках теории БКШ с  $\alpha = \Delta(0)/(k_B T_C) = 1,764$ , в то время как для соединения  $X = \text{Sb}$  данные указывают на небольшое увеличение  $\alpha$  до 1,825, что можно оценить как отклонение от классической модели теории БКШ.

Длина когерентности  $\xi$  оценивалась по верхнему критическому полю  $\mu_0 H_{c2}(0)$  с помощью соотношения Гинзбурга–Ландау:  $\mu_0 H_{c2}(0) = \Phi_0/(2\pi\xi^2)$ , где  $\Phi_0 = hc/(2e)$  — квант потока. Параметр Гинзбурга–Ландау  $\kappa = \lambda/\xi$ , где  $\lambda$  — глубина проникновения магнитного поля. Параметр Гинзбурга-Ландау  $\kappa$  ясно указывает на

сверхпроводимость второго рода. Соответственно, верхнее критическое поле при нулевой температуре  $\mu_0 H_{c2}(0)$  намного больше нижнего критического поля  $\mu_0 H_{c1}(0)$ , а термодинамическое критическое поле, рассчитанное как  $\mu_0 H_c(0) = 1,382\alpha T_C \gamma^{1/2}$  в рамках  $\alpha$ -модели, демонстрирует промежуточные значения.

Полученные значения параметров вызывают интересный вопрос: какие закономерности можно предложить для объяснения эволюции критической температуры в этом ряду изоморфных соединений. С учетом металлического поведения в нормальном состоянии и хорошего совпадения электронной теплоемкости модели БКШ, природа сверхпроводящего состояния в семействе сверхпроводников на основе  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{21}$  должна быть тесно связана с электронными свойствами на поверхности Ферми. Примечательно, что коэффициент Зоммерфельда в нормальном состоянии  $\gamma_N$ , больше расчетного  $\gamma_{\text{bare}}$ , из-за электрон-фононного взаимодействия. Константу электрон-фононного взаимодействия  $\lambda_{\text{ep}}$  можно рассчитать исходя из уравнения:  $\gamma_N/\gamma_{\text{bare}} = 1 + \lambda_{\text{ep}}$ . Значение  $\lambda_{\text{ep}}$  указывает на степень электрон-фононной связи. Коэффициент Зоммерфельда в нормальном состоянии пропорционален плотности электронных состояний при энергии Ферми. Соответственно, критическая температура хорошо коррелирует с  $\gamma_N$  для всех соединений, кроме  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ , для которого наблюдается повышенное значение  $T_C$ . Это значение  $T_C$  соответствует увеличенному значению  $\alpha$ , наблюдаемому в электронной удельной теплоемкости, и может быть связано с усилением вклада электрон-фононного взаимодействия. Кроме того, сильной электрон-фононной связью в сверхпроводящем состоянии обладают соединения  $\text{Mo}_6\text{Ga}_{31}$  (8,2 К) и  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  (9,8 К).

#### 4.2 Ядерно-резонансная спектроскопия сверхпроводника $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$

Спектр ЯМР  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  ядер галлия был получен при температуре 4,2 К на постоянной частоте 50 МГц (рисунок 4.4). В спектре наблюдается сложная структура пиков, которые можно объединить в группы, соответствующие изотопам  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$ , для которых значения ларморовских полей составляют 4,87 Тл и 3,83 Тл, соответственно. Центральная часть каждой группы пиков соответствует

центральному ЯМР-переходу ( $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ ) ядер со спином  $I = 3/2$  при квадрупольном возмущении второго порядка для порошкового образца. Квадрупольные моменты изотопов галлия соотносятся как  $Q(^{69}\text{Ga})/Q(^{71}\text{Ga}) = 1,59$  и спектр, соответствующий изотопу  $^{69}\text{Ga}$  имеет более широкое распределение по частоте и меньшую интенсивность относительно спектра изотопа  $^{71}\text{Ga}$ , несмотря на большее естественное содержание ( $^{69}\text{Ga} - 60,4\%$  и  $^{71}\text{Ga} - 39,6\%$ ).

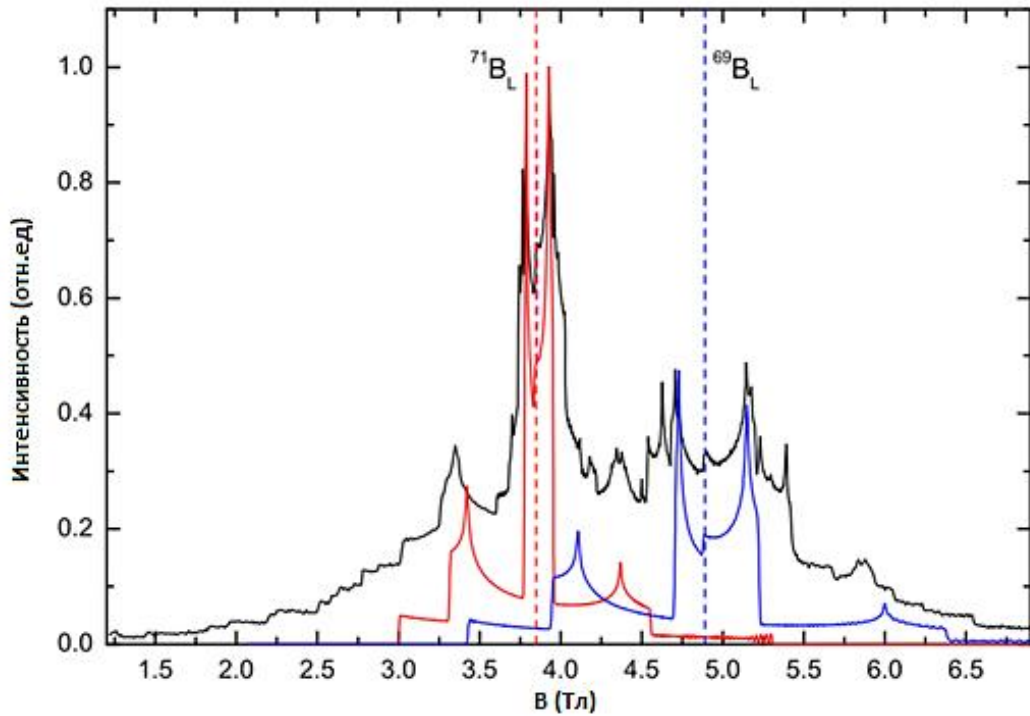
Соединение  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  имеет в своем составе набор ЯМР(ЯКР)-активных ядер, изотопы и свойства которых приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Основные характеристики изотопов

Изотоп	Спин	Естественное содержание, %	Гироманнитное отношение $\gamma/2\pi$ , МГц/Тл	Квадрупольный момент, $e \cdot \text{см}^{-24}$
$^{69}\text{Ga}$	3/2	60,4	10,219	0,19
$^{71}\text{Ga}$	3/2	39,6	12,983	0,12
$^{95}\text{Mo}$	5/2	15,72	2,774	0,12
$^{97}\text{Mo}$	5/2	9,46	2,832	1,1
$^{121}\text{Sb}$	5/2	57,21	10,26	0,54
$^{123}\text{Sb}$	7/2	42,79	5,56	0,69

В связи с причинами, указанными выше, анализ соединения  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  методом ЯМР проводился на изотопе  $^{71}\text{Ga}$ .





*Рисунок 4.4 – ЯМР спектр галлия в  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ , измеренный на фиксированной частоте 50 МГц при 4,2 К в изменяющемся магнитном поле. Красные и синие сплошные линии представляют собой моделируемые спектры для изотопов  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$ , соответственно. Пунктирные красная и синяя линии показывают соответствующие значения ларморовских полей.*

Для изотопа  $^{71}\text{Ga}$  был получен спектр центрального перехода с высоким разрешением в режиме развертки по частоте при фиксированном магнитном поле 5,50326 Тл (71,45006 МГц для реперного образца  $^{71}\text{Ga}$  в жидком образце  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  при температуре 5 К (рисунок 4.5).

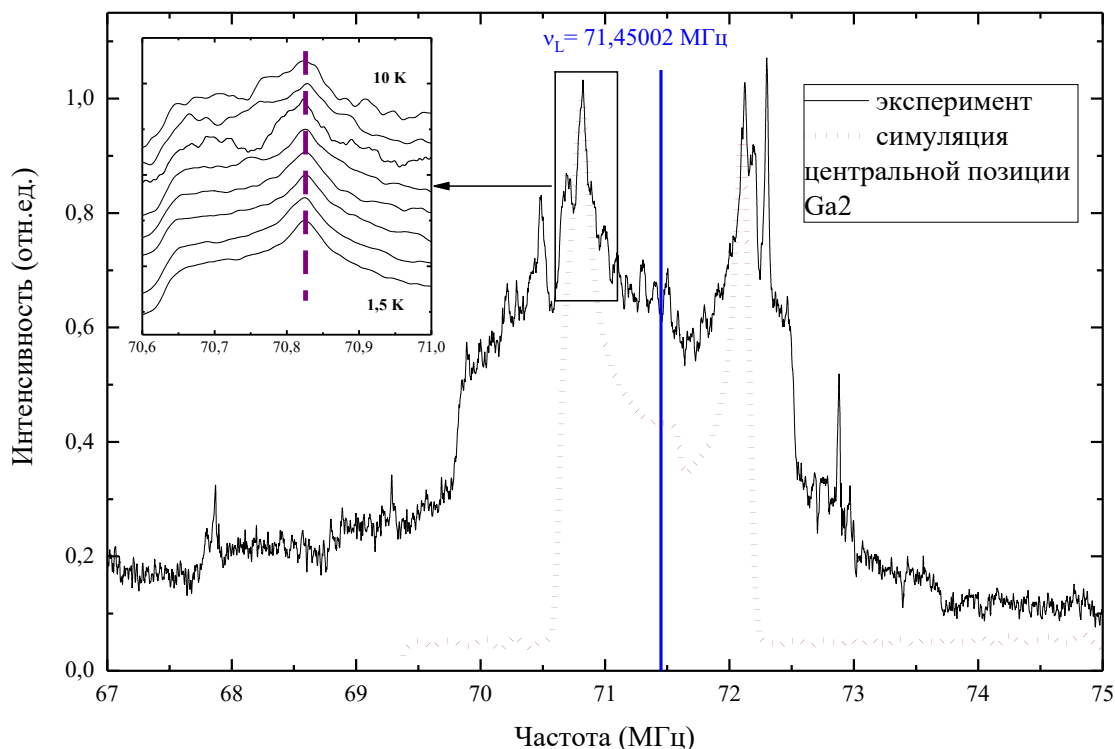


Рисунок 4.5 – Центральный переход изотопа  $^{71}\text{Ga}$ , измеренный в режиме частотной развертки с высоким разрешением при фиксированном поле 5,50326 Т и температуре 5 К. Коричневая пунктирная линия – симуляция центрального перехода.

Симуляция внутренней пары пиков экспериментального спектра проводилась с использованием программы SIMUL, решающей Гамильтониан с учетом Зеемановского и квадрупольного взаимодействия [68–70]. Модель, приведенная на рисунке 4.5 соответствует позиции Ga2, для которой характерна самая низкая частота ЯКР  $\nu_Q = 13,95$  МГц. Такая модель находится в полном согласии с экспериментальным спектром если принять квадрупольную постоянную  $C_Q/2 = 13,93$  МГц и параметр асимметрии  $\eta = 0,10$ , указывающий на симметричный ГЭП для Ga2 ( $\nu_{\text{NQR}} = 13,95$  МГц).

При 10 К относительно низкое значение сигнал/шум (вставка рисунок 4.5) не позволяет получить адекватные ЯМР спектры  $^{71}\text{Ga}$  с дальнейшим повышением температуры. Невозможность получения и дальнейшего анализа ЯМР спектра приводит к тому, что вместо использования зависимостей  $K$ - $T$  и  $K$ - $\chi$  для

определения спиновой части Найтовского сдвига, применяется метод, основанный на литературных данных о том, что максимальные известные значения смещения Ga в растворенном веществе составляют 720 ppm в  $\text{Me}_3\text{Ga}$  [71] и 706 ppm в  $\text{GaI}_4$  [72] со средним значением сдвига  $^{71}\text{Ga}$  в пределах от 200 до 300 ppm [71,72].

Наилучшая симуляция спектра, представленного на рисунке 4.5 достигается при значении изотропного сдвига  $K_{\text{iso}}$ , намного превышающего значения сдвигов, указанных ранее. Исходя из этого, можно сделать предположение, что основным вкладом в изотропный сдвиг  $K_{\text{iso}}$  является спиновая часть  $K_s \approx K_{\text{iso}}$ . В дальнейшем для расчетов будет использоваться приближение  $K_s \approx K_{\text{iso}}$ .

Сравнение с моделью (рисунок 4.5) позволяет провести оценку Найтовского сдвига ядер  $^{71}\text{Ga}$ . Откуда  $K_s = 0,251\%$ , что в дальнейшем будет использовано для анализа скорости релаксации в соответствии с законом Корринги. Подавление сверхпроводимости внешним магнитным полем происходит при  $\mu_0 H_{c2}(0) = 0,7$  Тл [17], что подтверждается отсутствием сдвига спектра в области температур от 1,5 К до 10 К (вставка рисунок 4.5), свидетельствующего об отсутствии фазового перехода в этом температурном диапазоне.

### 4.3 Ядерный квадрупольный резонанс в сверхпроводнике $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$

В методе ЯКР частоты переходов определяются ГЭП  $q_{ij} \sim \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j$  ( $V$  – электрический потенциал,  $x_{i,j}$  – координаты) и ядерным квадрупольным моментом  $Q$ .

Для спина  $I = 3/2$ ,  $\nu_Q = \frac{1}{2} C_Q \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$ , где  $C_Q = eQq_{zz}/h$  – квадрупольная константа,  $\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}$  – параметр асимметрии.

Исходя из данных метода ЯМР-спектроскопии, были оценены величины констант квадрупольного расщепления, что облегчило задачу получения ЯКР-спектра для изотопов  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  соединения  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  при температуре 77 К (рисунок 4.6). Полученный ЯКР-спектр включает восемь линий, которые попарно характеризуют четыре неэквивалентные позиции галлия в кристаллической

структуре  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ . Частоты каждой пары линий соотносятся как квадрупольные моменты галлия  $Q(^{69}\text{Ga})/Q(^{71}\text{Ga}) = 1,59$ .

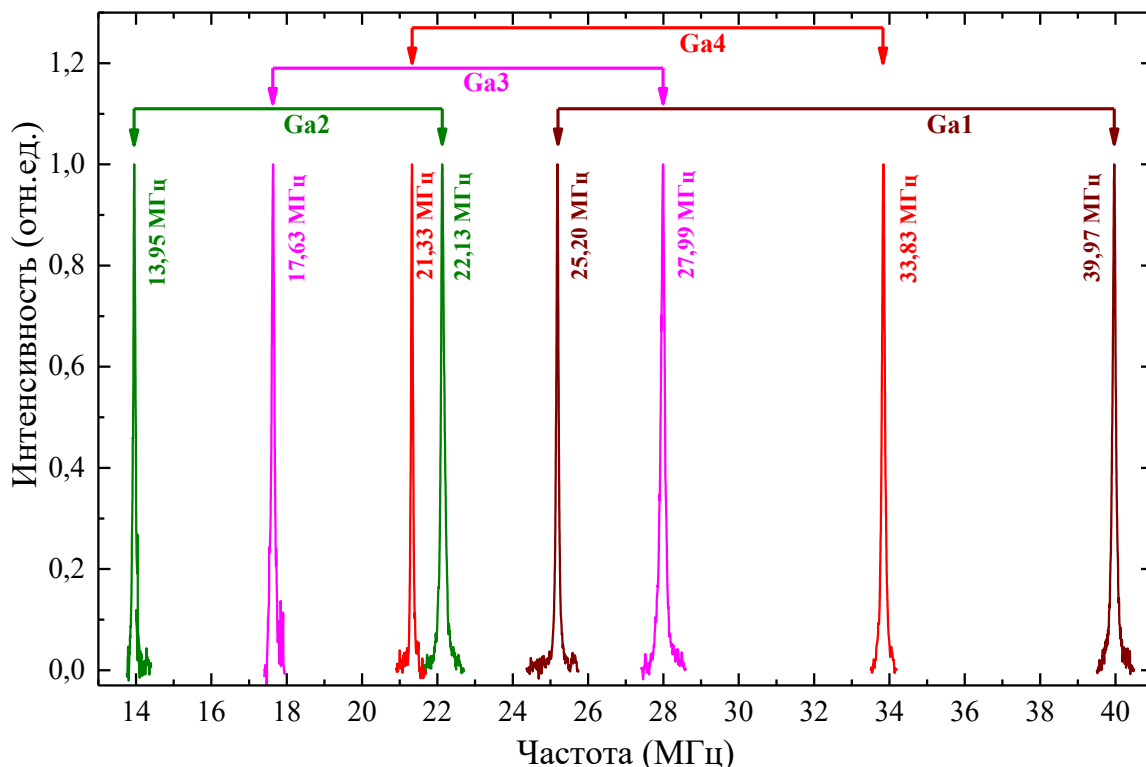


Рисунок 4.6 – ЯКР спектр  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  при 77 К ядер  $^{69,71}\text{Ga}$ . Различными цветами отмечены пары линий  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  изотопов для каждой из 4 позиций галлия в кристаллической структуре  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$

Повышение температуры приводит к смещению линии изотопа  $^{69}\text{Ga}$  в кристаллографической позиции Ga1 в область низких частот. Такое изменение положения линии связано с увеличением межатомных расстояний, вследствие теплового расширения. Это в свою очередь приводит к уменьшению величины решеточного вклада в ГЭП  $q^{lat}_{ij} = \partial^2 V^{lat} / \partial R_{ij}^2$ , и к уменьшению значения частоты ЯКР (рисунок 4.7).

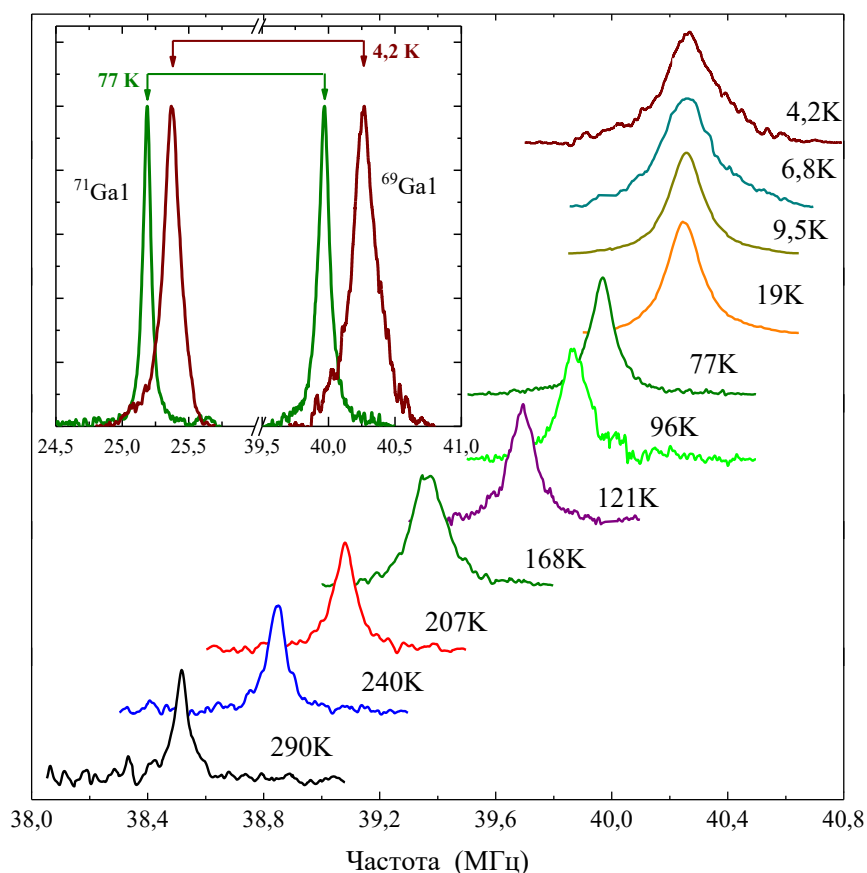


Рисунок 4.7 – ЯКР спектры изотопа  $^{69}\text{Ga}$  в позиции  $\text{GaI}$  полученные при различных температурах. На вставке: ЯКР спектры изотопов  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  в позиции  $\text{GaI}$  при 4,2 и 77 К.

Вне зависимости от температуры каждая линия ЯКР спектра  $^{69}\text{GaI}$  имеет Лоренцеву форму.

Зависимость положения пиков от температуры моделируется в соответствии с общим уравнением для учета тепловых колебаний [73]:

$$\nu_Q(T) = \nu_0 \left[ 1 - \frac{27Ak_B}{4\langle m_a c \rangle \Theta_D} \frac{T^4}{\Theta_D} \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right) x^3 dx \right] \quad (4.1)$$

где  $\nu_0$  ЯКР частота в приближении  $T(0)$ ;

$\Theta_D$  – температура Дебая;

$m_a$  – эффективная атомная масса;

$c$  – эффективная скорость распространения фононов;

$A$  – константа порядка 1, описывающая распределение фононных мод.

При измерении температурной зависимости ширины линии  $^{69}\text{Ga}1$  (принимаемая за ширину аппроксимирующей функции Лоренца) обнаружена зависимость, на которой выделяются три температурные области (рисунок 4.8).

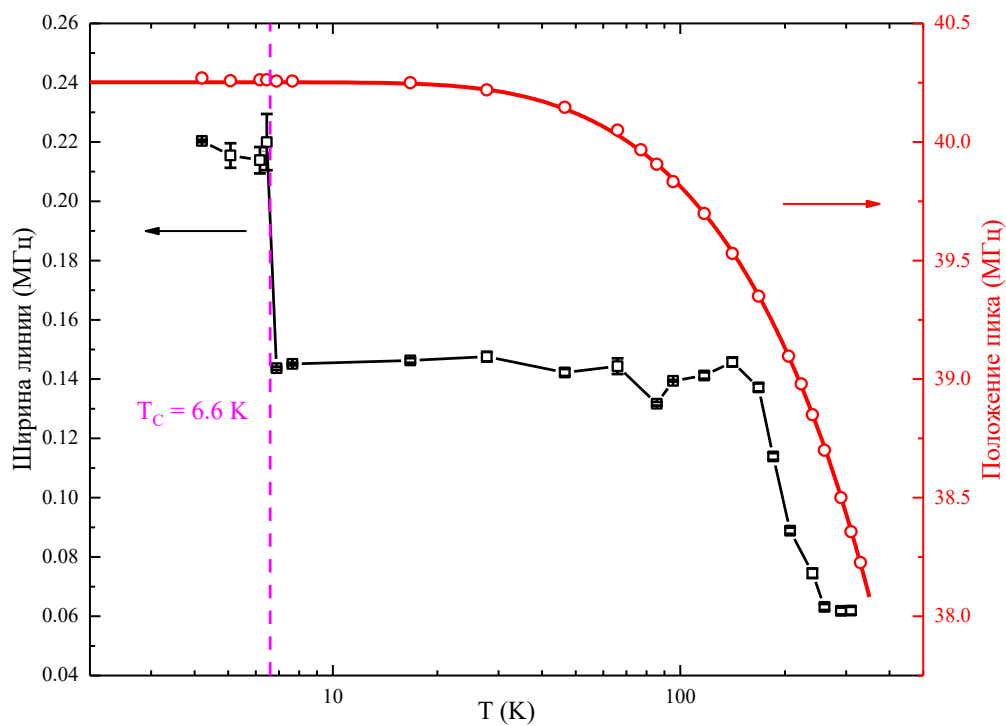


Рисунок 4.8 – Температурная зависимость положения ЯКР линии  $^{69}\text{Ga}1$  (правая ось) и ширины линии (левая ось). Пунктирная линия – температура сверхпроводящего перехода.

Температура Дебая была получена при аппроксимации зависимости на рисунке 4.8, полученная модель соответствует экспериментальным данным  $\Theta_D = 120$  К.

Центральная часть температурной зависимости от 7 до 140 К не зависит от температуры. При температуре выше 140 К (близкой к  $\Theta_D$ ) происходит уменьшение ширины линии с дальнейшим ростом температуры. Такое изменение связано с частичным усреднением пространственной неоднородности ГЭП из-за возможного наличия колебательных и/или вращательных мод кластерной сети галлия, возникающих при повышенной температуре [74]. В области критической температуры  $T_C = 6,6$  К и ниже ширина линии скачком увеличивается от 145 до 220 кГц. Для описания подобного поведения ширины линии стоит уточнить механизм

уширения линии (магнитное или квадрупольное взаимодействие). Соотношение ширин линий изотопов  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  при 4,2 и 77 К (вставка на рисунке 4.7), ниже и выше  $T_C$ , оказалось ближе к отношению квадрупольных моментов изотопов галлия  $^{69}Q/^{71}Q = 1,59$ , чем к отношению их гиромагнитных чисел  $^{69}\gamma/^{71}\gamma = 0,79$ . Такое отношение указывает на квадрупольный характер механизма уширения ЯКР линии. Увеличение ширины линии также обнаруживается при возникновении волн зарядовой плотности [49]. В таком случае, увеличение ширины линии при  $T_C$  можно связать с изменением степени упорядоченности системы, например, увеличение беспорядка при наличии нескольких сверхпроводящих фаз, имеющих отличающиеся  $T_C$ .

#### 4.4 Многощелевая сверхпроводимость в соединении $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$

Скорость ядерной спин-решеточной релаксации  $1/T_1$  измерялась для линии  $^{69}\text{Ga}$  в кристаллографической позиции Ga1 в диапазоне температур 1,9 – 300 К. Полученная зависимость намагниченности от времени аппроксимируется функцией с одной экспонентой  $y = y_0 + A \left(1 - \exp\left(-\frac{3\tau}{T_1}\right)\right)$ , характерной для линий ядер со спином 3/2.

Выше критической температуры  $T_C$  скорость спин-решеточной релаксации подчиняется закону Корринги и имеет постоянное значение  $1/T_1 T = 2,63 \text{ (с}\cdot\text{К)}^{-1}$ , что является свидетельством наличия у соединения  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  металлических свойств в нормальном состоянии, обуславливающих основной вклад электронов проводимости в механизм спин-решеточной релаксации [17]. Соотношение Корринги:

$$S = \frac{4\pi k_B T_1 T K_S^2 \gamma_n^2}{\hbar \gamma_e^2} = 1,56, \quad (4.2)$$

где  $\gamma_n$  и  $\gamma_e$  – ядерное и электронное гиромагнитные отношения;

$$K_S = 0,251 \text{ \%};$$

$S > 1$  является свидетельством существования ферромагнитных корреляций в системе [32,48].

На температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации (рисунок 4.9) наблюдается ярко выраженный Гельб-Сликтеровский пик ниже критической температуры. Наличие интенсивного пика когерентности указывает на  $s$ -тип симметрии спаривания электронов в  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  [30,57,75].

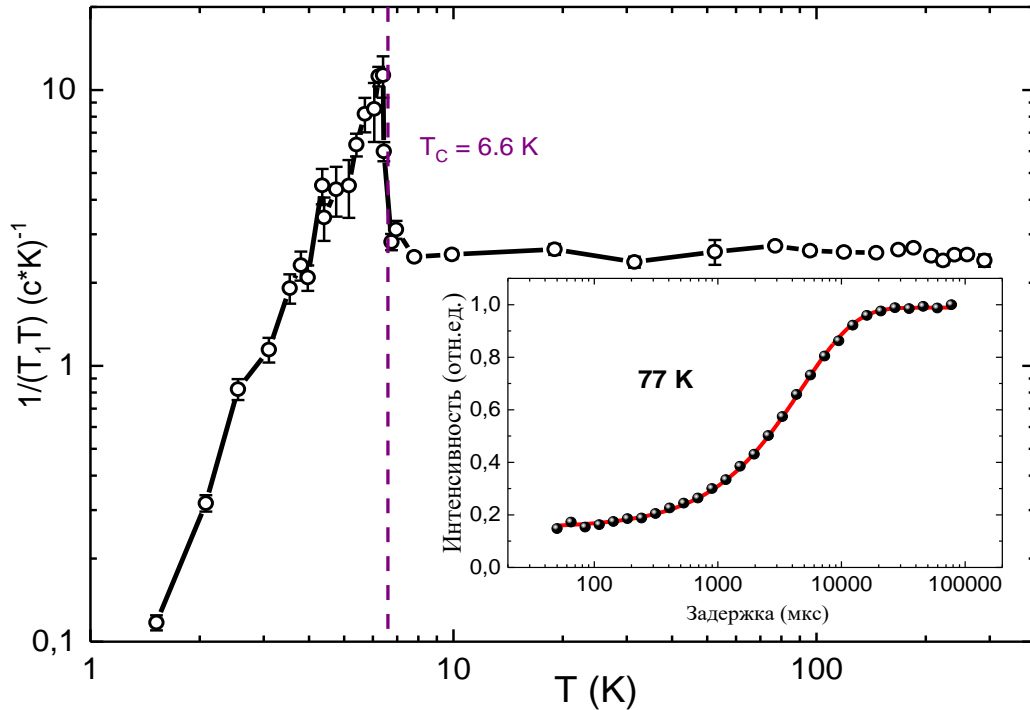


Рисунок 4.9 – Температурная зависимость спин-решеточной релаксации ЯКР линии ядра  $^{69}\text{Ga}$ . Вставка: кривая восстановления намагниченности ЯКР линии ядра  $^{69}\text{Ga}$  при 77 К.

В случае  $s$ -типа сверхпроводимости скорость спин-решеточной описывается выражением [30,48,76,77]:

$$\frac{1}{T_1} \propto \int_0^{\infty} N^2(E) * \left[ 1 + \frac{\Delta^2}{E^2} \right] f(E)(1 - f(E))dE = \int_0^{\infty} [N^2(E) + M^2(E)]f(E)(1 - f(E))dE, \quad (4.3)$$

где  $N(E) = \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}}$  – плотность состояний;



$\left[1 + \frac{\Delta^2}{E^2}\right]$  – фактор когерентности, характерный для сверхпроводника с щелью  $s$ -типа;

$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[-E/T]}$  – функция Ферми;

$M(E) = \frac{\Delta}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}}$  – аномальная плотность состояний. Значение энергии  $E$  отсчитывается от середины сверхпроводящей щели  $2\Delta$ , таким образом плотность состояний  $N(E)$  принимает значения отличные от нуля только в случае  $E > \Delta$ . Для исключения расходимости интеграла при  $E \rightarrow \Delta$  сингулярность была переведена во мнимую часть путем замены  $E$  на  $E - i\Gamma$  и дальнейшим использованием только действительной части плотности состояний [45,78]:

$$N'(E) = \text{Re} \left[ \frac{E - i\Gamma}{\sqrt{(E - i\Gamma)^2 - \Delta^2}} \right], \quad (4.4)$$

$$M'(E) = \text{Re} \left[ \frac{\Delta}{\sqrt{(E - i\Gamma)^2 - \Delta^2}} \right], \quad (4.5)$$

где  $\Gamma$  – изменяемый параметр, описывающий уширение особенностей сингулярности плотности состояний (рисунок 4.10).

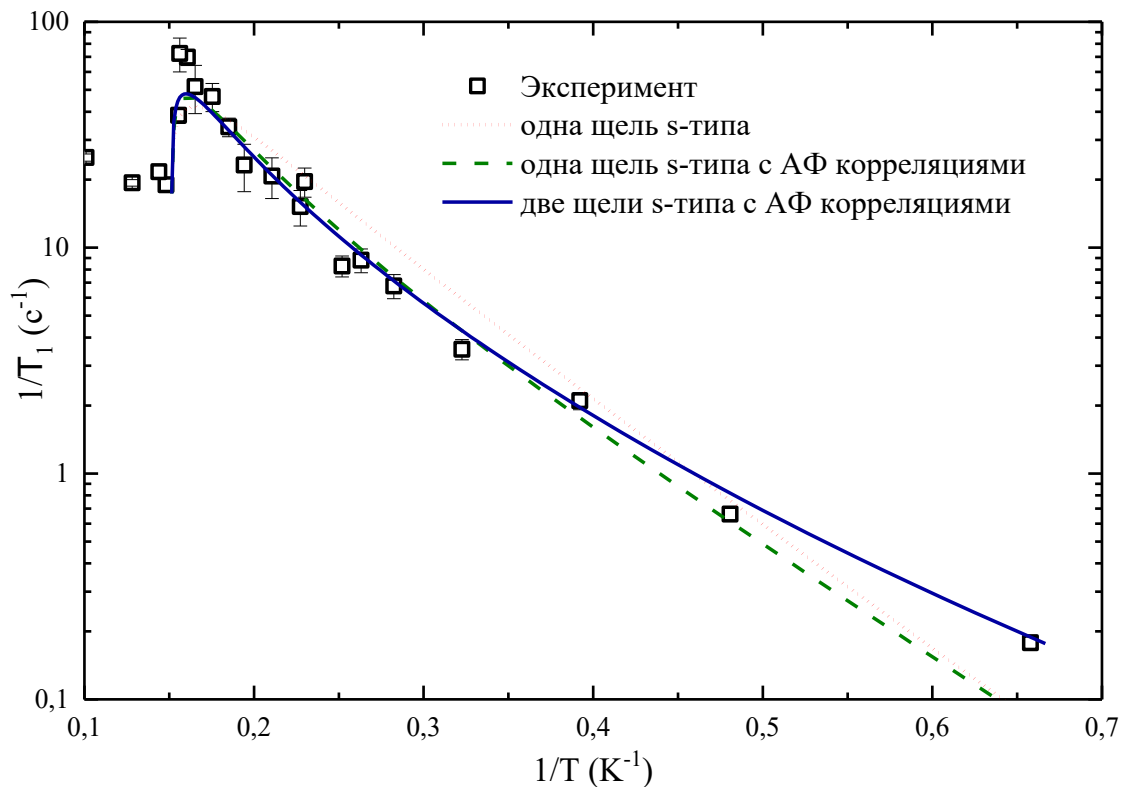


Рисунок 4.10 – Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации в диапазоне температур от 1 К до 10 К, и кривые для модели со сверхпроводимостью  $s$ -типа с одной щелью (красная пунктирная линия), с одной щелью и ферромагнитными (ФМ) корреляциями (зеленая штриховая линия) и с двумя щелями и антиферромагнитными корреляциями (синяя сплошная линия).

В случае аппроксимации выражением с учетом одной щели  $s$ -типа, что в итоге дает почти линейную зависимость, возникает сильное отклонение модели от эксперимента ниже области пика когерентности. Значение сверхпроводящей щели, полученное из однощелевой модели  $\Delta = 10$  К, что не соответствует значению  $\Delta = 12,05$  К, полученному из измерений теплоемкости [17].

Стоит принять во внимание наличие ферромагнитных корреляций [57,79] и добавить фактор  $\lambda$ , уменьшающий значение скорости спин-решеточной релаксации.

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{1}{[1 - \lambda(T_C)]^2} \quad (4.6)$$

В таком случае аппроксимация имеет лучшее согласование с экспериментальной кривой и даже имеет отрицательную кривизну ниже области пика когерентности. Но несмотря на это, теоретическая кривая имеет сильное расхождение с экспериментом особенно в области низких температур ( $T_C < 2,5$  К).

Для полного согласия модели и экспериментальной скорости спин-решеточной релаксации необходимо добавить вторую сверхпроводящую щель  $s$ -типа:

$$\frac{1}{T_1} \propto \int_0^{\infty} \frac{[aN'^2(E) + (1 - a)N''^2(E)] + [aM'^2(E) + (1 - a)M''^2(E)]}{f(E)(1 - f(E))dE} \quad (4.7)$$

В случае двух сверхпроводящих щелей  $s$ -типа со значениями  $\Delta' = 13$  К и  $\Delta'' = 6$  К и относительными весами  $a = 0,8$  и  $b = 0,2$ , соответственно, полученная теоретическая кривая имеет наилучшее согласие с экспериментом. Таким образом, средневзвешенное значение щели  $\Delta = 11,6$  К максимально близко соответствует литературному значению 12,045 К [17].

#### 4.5 Сверхтонкие взаимодействия в соединении $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$

В работе [80] в антиферромагнетике  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  было обнаружено внутреннее магнитное поле на ядрах Ba, возникающее из-за намагниченности подрешетки Cu. Ядерные спины Ba в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  взаимодействуют со своим электронным окружением через электрические и магнитные сверхтонкие связи. В присутствии внутреннего магнитного поля  $B_{\text{int}}$ , из-за намагниченности подрешетки гамильтониан ядерного спина Ba имеет электрический квадрупольный момент  $eQ$  [79,80]. В этом случае интенсивность эха описывается выражением:

$$I(2\tau) = I_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) [1 + \cos(2\tau\omega_{\text{int}})], \quad (4.8)$$

где множитель  $I_0 \exp(-2\tau/T_2)$  описывает общее затухание спинового эха из-за процессов спин-спиновой релаксации;

$\cos(2\tau\omega_{\text{int}})$  показывает модуляцию с угловой частотой (4.9):

$$\omega_{\text{int}} = \gamma_n B_{\text{int}} \quad (4.9)$$

Оказалось, что в случае ЯКР Ba в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  уравнение интенсивности имеет следующий вид:

$$I(2\tau) = I_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{2\tau}{T'_2}\right) \left[1 - K \exp\left(-\frac{2\tau}{T''_2}\right) \cos(2\tau\omega_{\text{int}})\right] \quad (4.10)$$

В данном выражении множитель  $\exp\left(-\frac{2\tau}{T'_2}\right)$  [45] учитывает через постоянную эффективного времени  $T'_2$  распределение дипольных полей и ГЭП, возникающие из-за присущего структуре разупорядочения, на различных позициях Ba. Фактор  $\exp\left(-\frac{2\tau}{T''_2}\right)$  [80] отражает тот факт, что амплитуда модуляции уменьшается тем быстрее, чем больше коэффициент асимметрии  $\eta$  (рисунок 4.11). Константа  $K$  описывает частичное участие всех спинов Ba в эффекте модуляции из-за широкого спектра ЯКР. Здесь следует подчеркнуть, что эти различные факторы не влияют на значение  $\omega_{\text{int}}$ .

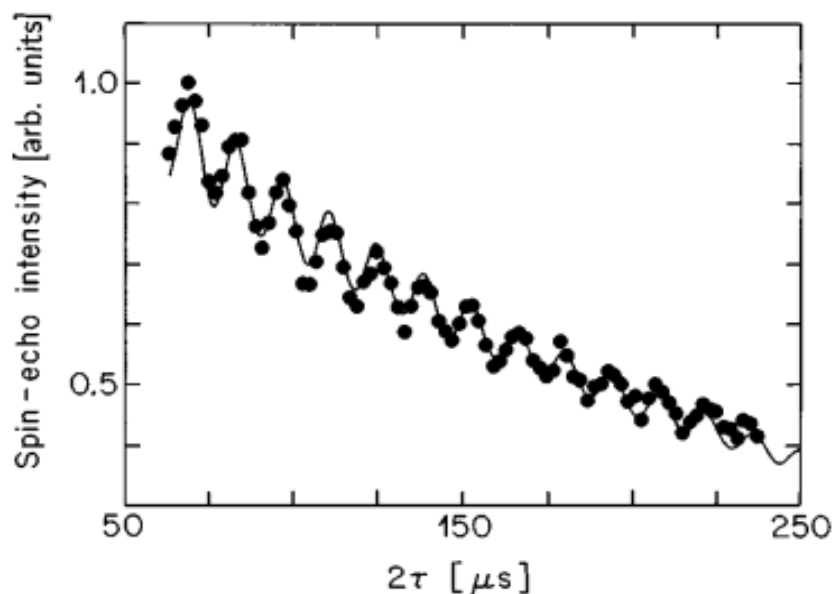


Рисунок 4.11 – Модуляция спинового эха  $^{137}\text{Ba}$  в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  при 58 K [80].

Типичный пример модуляции интенсивности спинового эха в зависимости от  $2\tau$  представлен на рисунке 4.11. Сплошная линия описывает изменение интенсивности спинового эха с учетом различных постоянных времени, что дает возможность вычислить частоту модуляции  $\omega_{\text{int}}$ , и, следовательно, внутреннее магнитное поле  $B_{\text{int}}$  (470 Гс) в соответствии с выражением для интенсивности сигнала, указанным ранее для  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ .

В исследуемом в данной работе образце  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ , при измерении спин-спиновой релаксации  $T_2$  обнаружилось несоответствие экспериментальной кривой простому экспоненциальному закону  $y = y_0 + A \left( -\exp\left(-\frac{\tau}{T_2}\right) \right)$  во всех положениях галлия в кристаллической решетке. Применение модели с двумя экспонентами так же не решает проблемы несоответствия эксперимента математической модели. Обнаруженные периодические колебания амплитуды сигнала можно описать в рамках модели [80]:

$$I(2\tau) = I_0 * \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) * \left[ 1 - K * \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2''}\right) * \cos(2\tau\omega_{\text{mod}}) \right], \quad (4.11)$$

где  $T_2$  - общее время спин-спиновой релаксации;

$\omega_{\text{mod}} = \gamma B_{\text{loc}}$  – частота модуляций в присутствии локального магнитного поля  $B_{\text{loc}}$ ;

$T_2''$  – время, характеризующее ускоренное затухание колебаний из-за асимметрии ГЭП;

$K$  – коэффициент ослабления колебаний из-за неоднородности ГЭП.

Аппроксимация с помощью этого уравнения согласуется с экспериментальной кривой релаксации, откуда  $B_{\text{loc}}$  составило примерно 25 Гс и  $\omega_{\text{mod}} = 1,9 \cdot 10^4$  рад/с (рисунок 4.12).

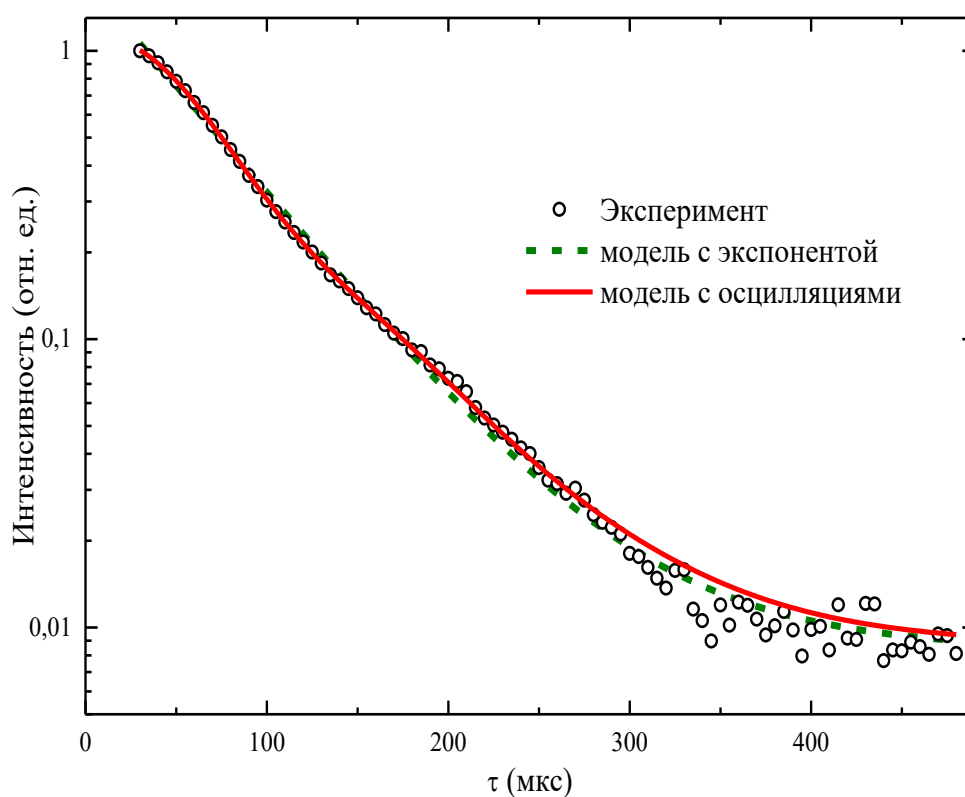


Рисунок 4.12 – Затухание интенсивности спинового эха  $^{69}\text{Ga}2$  при 77К. Сплошные линии – наиболее подходящие теоретические кривые в соответствии с моделью экспоненты (пунктирная линия) и осцилляций (сплошная линия).

Осцилляции, обнаруженные на кривой спин-спиновой релаксации, обычно связывают с наличием локального внутреннего поля на изучаемых ядрах [80,81]. Для соединения  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  значение локального магнитного поля  $B_{\text{loc}} = 25$  Гс при 77 К для позиции Ga2. Вероятно, оно связано с магнитными корреляциями,

которые создают малые внутренние поля в областях расположения атомов галлия в широком диапазоне температур.

#### 4.6 Выводы по главе 4

Исследование сверхпроводящего соединения  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  методами ЯМР- и ЯКР-спектроскопии на ядрах  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  позволило получить новую и значимую информацию о свойствах соединения в нормальном и сверхпроводящем состояниях. Анализ включает в себя определение двухщелевой сверхпроводимости, значения и симметрию щелей, механизм спаривания электронов, и определенные магнитные свойства соединения. Для определения возможного диапазона ЯКР частот использовался спектр ЯМР  $^{71}\text{Ga}$ , благодаря чему был получен полный ЯКР спектр ядер  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  в  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  при 4.2 К, который состоит из четырех пар линий, соответствующих четырем неэквивалентным кристаллографическим положениям галлия в кристаллической структуре  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ . Также наблюдалось ступенчатое увеличение ширины ЯКР линии  $^{69}\text{Ga}1$  при понижении температуры ниже  $T_C$ , что может указывать на сосуществование нескольких сверхпроводящих фаз в микроскопическом масштабе с незначительно отличающимися значениями  $T_C$ . Выше 140 К ширина линии быстро уменьшается с повышением температуры, что отражает частичное усреднение пространственной неоднородности ГЭП из-за возможных колебательных и/или вращательных мод ячеек галлия, возникающих при повышенных температурах.

Обнаружено, что выше  $T_C$  скорость спин-решеточной релаксации  $1/T_1$  изотопа  $^{69}\text{Ga}$  в положении Ga1 соответствует закону Корринги  $K^2 T_1 T = \text{const}$ , который типичен для соединений с хорошей металлической проводимостью. Коэффициент Корринги  $S$  меньше единицы, что указывает на наличие антиферромагнитных корреляций в системе. Ниже  $T_C$  наблюдается ярко выраженный интенсивный пик Гебеля-Сликтера, свидетельствующий о сверхпроводимости  $s$ -типа.

Была проведена аппроксимация спин-решеточной релаксации изотопа  $^{69}\text{Ga}$  ниже  $T_C$  с применением одной и двух сверхпроводящих щелей  $s$ -типа с учетом

возможных антиферромагнитных корреляций, и наилучшее соответствие экспериментальным данным достигается при использовании двух щелей  $s$ -типа. Для щелей были получены величины 13 К и 6 К и относительные веса 0,8 и 0,2, соответственно. Полученное средневзвешенное значение 11,6 К согласуется с литературной оценкой  $\Delta = 12,05$  К.

Наконец, изучая ядерную спин-спиновую релаксацию, обнаружены свидетельства локального поля порядка 25 Гс для всех позиций Ga, что соответствует антиферромагнитным корреляциям, установленным спин-решеточной релаксацией.

## Глава 5 Сверхпроводящее интерметаллическое соединение $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$

Соединение  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  характеризуется критической температурой  $T_C = 9,8 \text{ К}$  и большой величиной верхнего критического поля  $\mu_0 H_{C2}$  при нулевой температуре в диапазоне от 8,3 Тл до 11,8 Тл [5,14]. По аналогии с соединением из той же серии  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ , где методом ЯМР-спектроскопии были обнаружены две сверхпроводящих щели s-типа [67], можно предположить, что соединение  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  обладает особенностями механизма сверхпроводимости.

При изучении термодинамических свойств  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  [5] было обнаружено отклонение от классической модели БКШ, где расчетное значение скачка теплоемкости при критической температуре, характерного для сверхпроводников второго рода, составило  $\Delta C_p/\gamma T_C = 2,83$ . Такое значение значительно превышает предел слабого спаривания в модели БКШ  $\Delta C_p/\gamma T_C = 1,43$  и указывает на сильное электрон-фононное спаривание (рисунок 5.1).

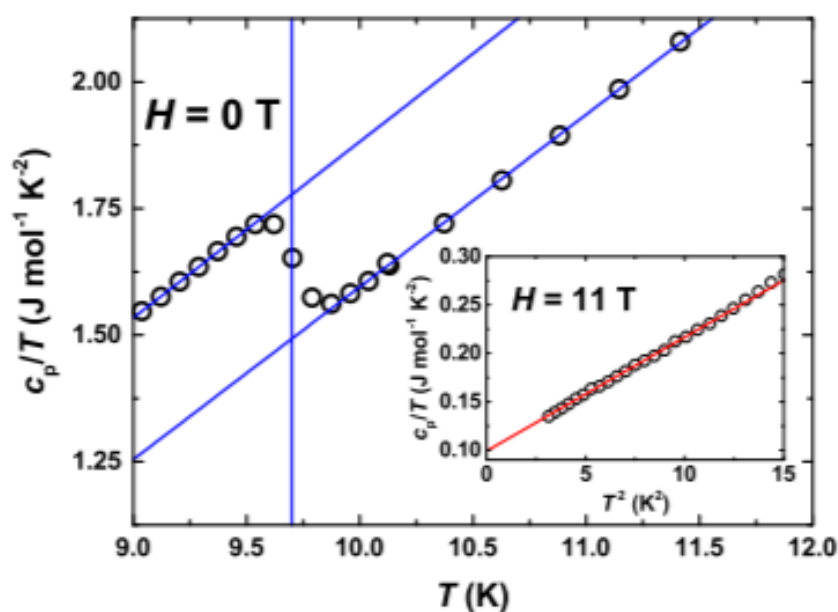


Рисунок 5.1 – Скачок теплоемкости без внешнего магнитного поля при критической температуре сверхпроводящего перехода. На вставке при внешнем магнитном поле 11 Тл скачка нет, т.к. критическое поле ниже и сверхпроводимость в соединении отсутствует [5].



Существование нескольких сверхпроводящих щелей в  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  было обнаружено  $\mu\text{SR}$ -методом (мюонный метод исследования) [15]. Несмотря на то, что температурная зависимость от глубины проникновения магнитного поля может быть описана как однощелевой моделью, так и сверхпроводимостью с двумя щелями, верхнее критическое поле оказывается значительно меньше, чем при объемных методах исследования [5], и такое несоответствие может быть свидетельством существования второй сверхпроводящей щели (Рисунок 5.2).

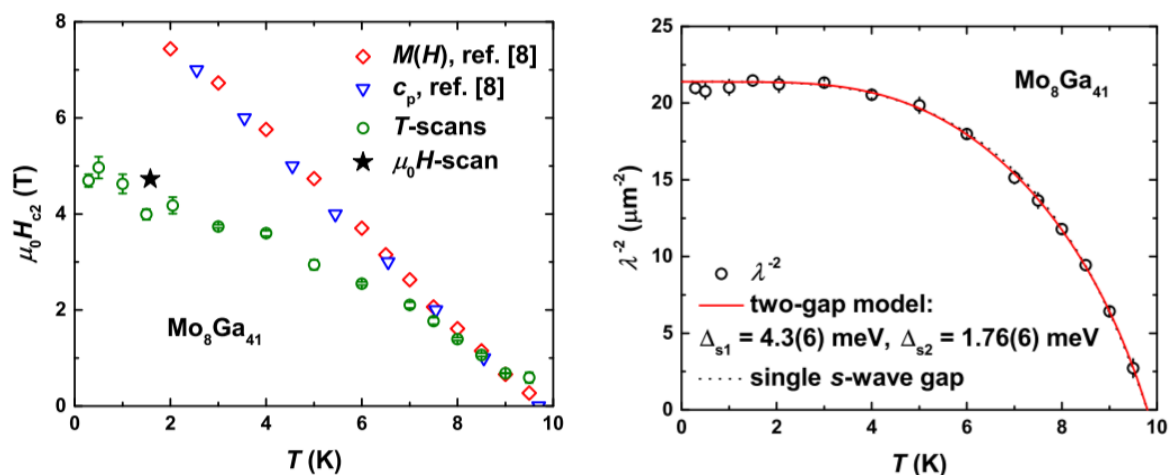


Рисунок 5.2 – Зависимость верхнего критического поля от температуры (слева). Зависимость глубины проникновения магнитного поля от температуры в координатах  $\lambda^{-2}$  от  $T$  (справа). Красная сплошная линия – модель с двумя сверхпроводящими щелями, черная пунктирная линия – однощелевая модель [15].

Еще одним свидетельством существования многощелевой сверхпроводимости в соединении  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  может послужить полевая зависимость критического тока [14]. Поведение зависимости описывается двумя экспонентами, что указывает на присутствие второй щели.

По результатам сканирующей туннельной микроскопии [16] определены две сверхпроводящие щели с энергиями 0,85 мэВ и 1,6 мэВ (рисунок 5.3). Существование этих щелей обусловлено наличием зон в электронной структуре соединения. Стоит заметить, что для большей щели ширина составила  $2\Delta_0/k_B T_C = 3,74$ , что близко к значению модели БКШ для слабой электронной связи  $2\Delta_0/k_B T_C =$

3,53 и не согласуется с обнаруженной сильной электрон-фононной связью в данном соединении.

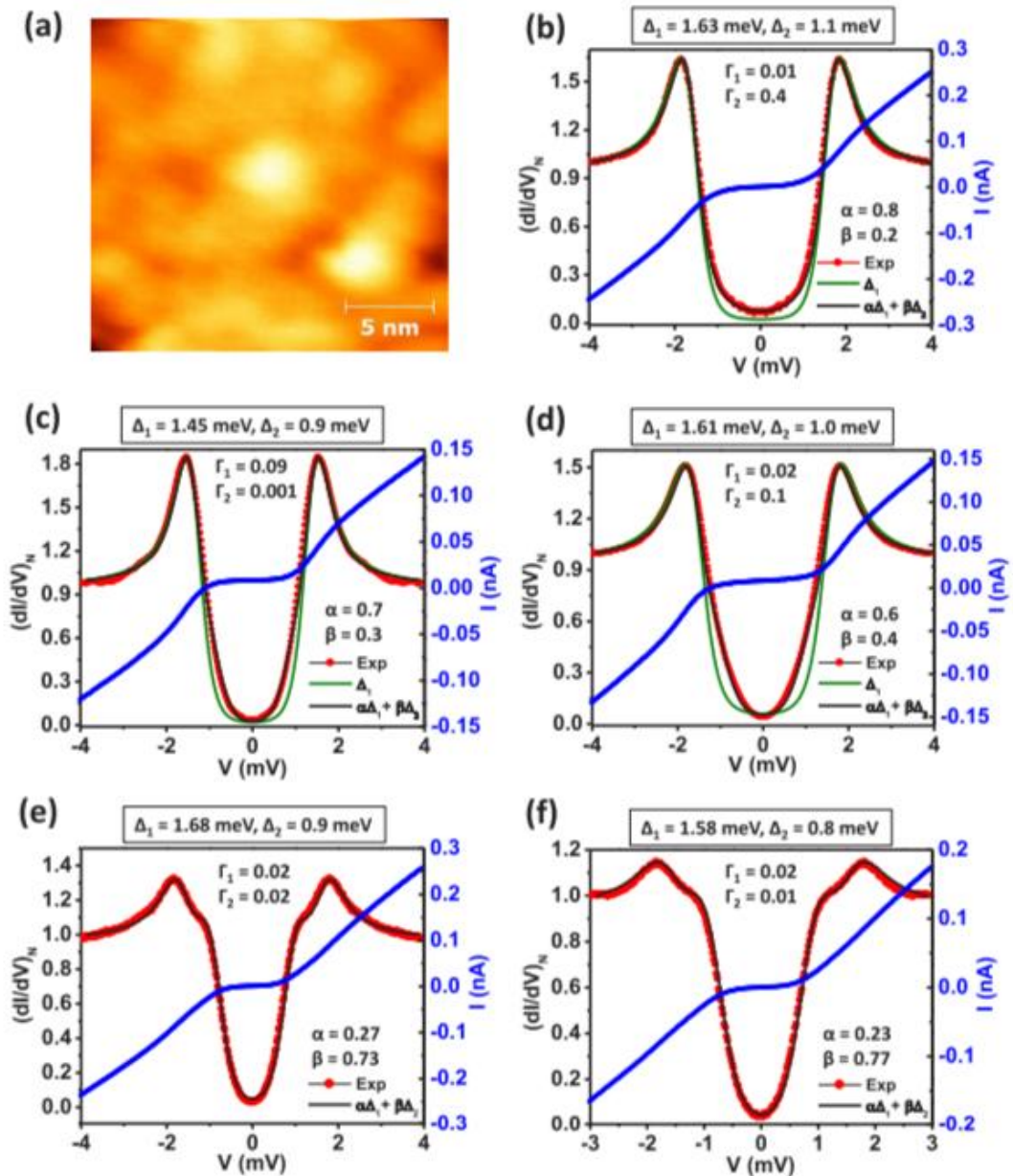


Рисунок 5.3 – СТМ изображения  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ . Красные точки – экспериментальные значения, зеленая линия – модель с одной сверхпроводящей щелью, черная линия – модель с двумя щелями [16].

В другой работе исследование соединения  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [82] обнаружено присутствие дополнительной сверхпроводящей фазы, которая может быть идентифицирована как вторая сверхпроводящая щель (рисунок 5.4). В пользу однощелевой сверхпроводимости и

еще одной сверхпроводящей фазы говорит несоответствие расчетных значений изменения теплоемкости при  $T_C$  для сверхпроводимости с двумя щелями и теми значениями, которые соответствуют соединению  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  [19,20]. Кроме того, полученное значение величины щели  $2\Delta_0/k_B T_C$  находится в диапазоне от 4,25 до 4,4 и подтверждает сильную электрон-фононную связь. Так же полученное значение согласуется с мюонным методом исследования [15], где расчетное значение  $2\Delta_0/k_B T_C = 4,2$ .

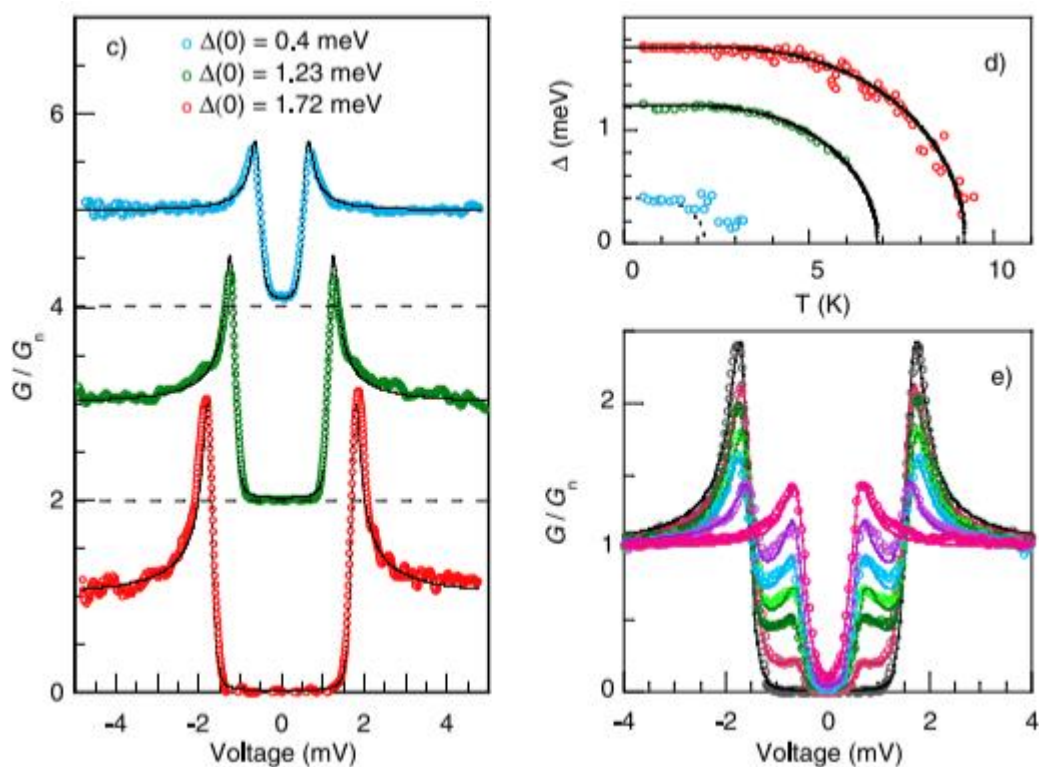


Рисунок 5.4 – Сканирующая туннельная микроскопия [82]

На данный момент, нет работ с комплексным исследованием количества и симметрии сверхпроводящей щели в соединении  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  одновременно. Существуют работы [15,82–84] в которых указана сверхпроводящая щель  $s$ -типа, но из-за неоднозначности в количестве щелей, сложно точно и однозначно определить тип сверхпроводящей щели. Существование противоречивых данных относительно природы сверхпроводимости в соединении  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  требует привлечения дополнительных методов исследования, что позволит определить симметрию и количество сверхпроводящих щелей в системе.

## 5.1 Кристаллическая и электронная структуры $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ в нормальном и сверхпроводящем состоянии

Соединение  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  представляет собой интересный и достаточно удобный объект для исследования ядерно-резонансными методами. Соединение содержит два элемента, изотопы которых приведены в таблице 4.1.

Кристаллы  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  получены группой профессора А. В. Шевелькова на Химическом факультете МГУ методом высокотемпературного выращивания из раствора во флюсовой среде с использованием галлия в качестве реагента. По методике [5] реагенты взвешивались в молярном соотношении и запаивались в кварцевые ампулы. Готовая смесь отжигалась при 1100 К в течение 55 ч и охлаждалась до 340 К со скоростью 277 К/ч. После синтеза с помощью центрифугирования отделялся избыток жидкого галлия. Фазовый состав и кристаллическая структура полученных кристаллов были исследованы методом HRPXRD (рисунок 5.5).

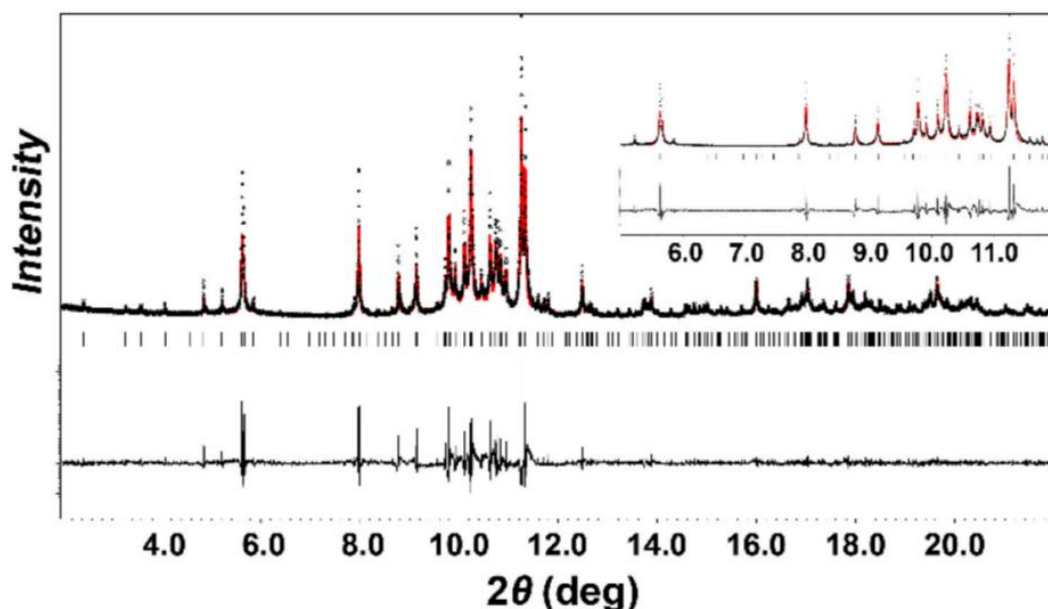


Рисунок 5.5 – Экспериментальные (черные точки) и расчетные (красная линия) порошковые рентгеновские дифрактограммы  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ . Положения пиков и разностной кривой, соответственно, показаны черными вертикальными штрихами и черной линией [85].

Параметры элементарной ячейки  $a = 14,0410(4) \text{ \AA}$  и  $c = 15,0482(5) \text{ \AA}$ . Все линии на рентгенограмме относятся к пространственной группе  $R3$ . Отмечается, что на дифрактограмме обнаруживается необычная форма отражений с широкими основаниями и узкими пиками, что указывает на наличие структурных дефектов и напряжений, которые, возможно, имеют поверхностный характер. Такие дефекты могут присутствовать в кристаллах  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  в виде модифицированной поверхностной фазы, как это наблюдалось для соединения  $\text{Mo}_6\text{Ga}_{31}$  [86]. Эти структурные неоднородности могут включать точечные дефекты, примесные атомы и поверхностные структурные домены, которые были обнаружены в  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  с помощью сканирующей туннельной микроскопии [82]. Соединение  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  представляет собой стехиометрическое соединение без частично занятых позиций в кристаллической структуре [5].

Для дальнейшего исследования поликристаллический образец  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  был перетерт в порошок с размером зерна около 1 мкм. Подготовленный для ядерно-резонансной спектроскопии порошковый образец был зафиксирован в парафине, что позволило исключить возможную переориентацию зерен во внешнем магнитном поле и повысить долю образца, участвующей в эксперименте, так, что каждая гранула экранируется поверхностными токами по отдельности, а не в группе.

В кристаллической структуре  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  атомы Mo и Ga занимают две и девять кристаллографических позиций, соответственно. Атомы Mo находятся в изолированных друг от друга позициях, так, что в первой координационной сфере молибдена присутствуют только атомы Ga в составе многогранника (полиэдра)  $\text{MoGa}_{10}$  (рисунок 5.2). Атом Ga в центре кубооктаэдра не имеет контактов с атомами Mo в первой координационной сфере. Восемь полиэдров  $\text{MoGa}_{10}$  расположены на гранях кубооктаэдра, который занят одним атомом Ga:  $8\text{MoGa}_{10/2} + 1\text{Ga} = \text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  (рисунок 5.6) [5].



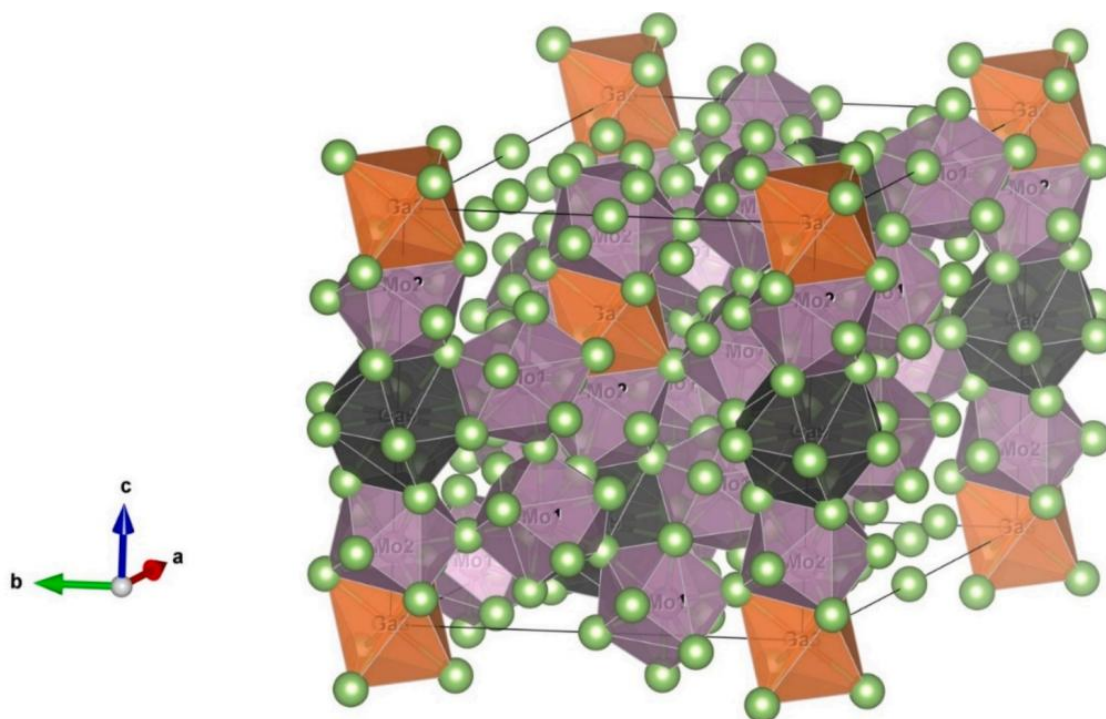


Рисунок 5.6 – Кристаллическая структура  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ .

Измерение намагниченности, теплоемкости и транспортных свойств подтверждает объемную сверхпроводимость в  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  с  $T_C = 9,8$  К. Анализ теплоемкости указывает на возможное отклонение сверхпроводимости в  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  от модели БКШ – скачок теплоемкости при  $T_C$ , значение  $\Delta C_P/\gamma_N T_C = 2,83$  значительно превышает предел слабой связи модели БКШ, для которой  $\Delta C_P/\gamma_N T_C = 1,43$ . Постоянная электрон-фононной связи  $\lambda_{ep} = 0,9$ , что соответствует сильной связи. Кроме того, электронный вклад в теплоемкость ниже  $T_C$  значительно отклоняется от степенного закона модели БКШ. Эти наблюдения могут быть признаком существования сильной связи и отклонения от модели БКШ в соединении  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  [5].

Результаты *ab-initio* расчетов ГЭП для  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  приведены в таблице 5.1. Как можно заметить, в структуре существуют две позиции Ga с низким ГЭП и низкими значениями частот ЯКР. Позиция Ga9 с низким значением ГЭП располагается в центре кубооктаэдра  $\text{GaGa}_{12}$  и не имеет связей с атомами Mo в первой координационной сфере. Обычно структура  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  рассматривается как состоящая из визуально эквивалентных полиэдров  $\text{MoGa}_{10}$ , соединенных друг с другом и образующих сложную полиэдрическую структуру, в которой одна

треугольная грань каждого полиэдра соединяется с кубооктаэдром  $\text{GaGa}_{12}$  [5,15,84]. Однако если установить критерий связи, например, равным  $2,8 \text{ \AA}$ , то атом в позиции Ga6 не будет иметь связей с атомом Mo (длина связи Ga6 с ближайшим Mo составляет  $2,989 \text{ \AA}$ , с остальными атомами Mo заметно больше). В то же время можно выделить октаэдры Ga6-Ga1<sub>6</sub> (рисунок 5.6). Длины связей Ga6-Ga1<sub>6</sub> в них равны  $2,779 \text{ \AA}$  с углами, на примерно  $2^\circ$  отличными от  $90^\circ$ . Согласно *ab-initio* расчетам, такое положение Ga6 соответствует квадрупольной частоте примерно  $5,187 \text{ МГц}$  для  $^{69}\text{Ga}$ . Следует отметить, что обе позиции галлия с низким ГЭП (Ga6 и Ga9) должны характеризоваться нулевым параметром асимметрии ГЭП (таблица 5.1). Для родственного соединения  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41-x}\text{Sn}_x$  аналогичная кристаллическая структура, содержащая октаэдры  $\text{SnGa}_6$ , была описана в работе [87].

Таблица 5.1 – Характеристики различных позиций атомов Ga в  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ .

Позиция галлия в ячейке	Координаты			ГЭП, В/м <sup>2</sup>	Параметр асимметрии, $\eta$	$^{69}\text{Ga}$ теоретическая частота ЯКР, МГц	$^{69}\text{Ga}$ экспериментальная частота ЯКР при 24.5 К, МГц	$^{69}\text{W}_{\text{эксп}}/^{71}\text{W}_{\text{эксп}}$
	x	y	z					
<b>Ga9</b>	0	0	0,5	1,481	0	3,063	5,07 (по результатам ЯМР)	
<b>Ga6</b>	0	0	0	2,509	0	5,187	6,65 (по результатам ЯМР)	
<b>Ga7</b>	0,125	0,011	0,338	11,868	0,103	24,580	26,051(7)	1,63(34)
<b>Ga8</b>	0,225	0,428	0,163	12,313	0,084	25,486	27,184(19)	1,10(38)
<b>Ga4</b>	0,313	0,131	0,006	14,068	0,067	29,106	29,795(11)	1,45(22)
<b>Ga1</b>	0,016	0,166	0,111	14,041	0,228	29,279	30,198(19)	2,05(47)
<b>Ga2</b>	0,185	0,183	0,215	14,786	0,241	30,861	32,080(10)	1,31(13)
<b>Ga5</b>	0,5	0	0	15,511	0,283	32,489	34,225(9)	1,21(11)
<b>Ga3</b>	0,318	0,012	0,232	15,947	0,195	33,176	35,140(8)	1,40(8)

## 5.2 Ядерная магнитная резонансная спектроскопия соединения $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$

Ядерные резонансные исследования проводились с помощью ЯМР-спектрометра на цифровой основе, описанного в главе 3. Как было указано ранее, в соединении  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  существует 9 позиций Ga в кристаллической решетке. Две позиции отличаются от остальных позиций низким значением ГЭП. В результате исследования методом ЯМР эти две позиции Ga обнаруживаются на графике спектра при развертке по полю от 3 до 6 Тл при постоянной частоте 50 МГц при температуре 4,2 К (рисунок 5.7). Спектр, полученный для изотопов  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$ , состоит из двух групп пиков. Как видно на рисунке 5.4 в спектре отчетливо видны области с интенсивным сигналом при приближении к Ларморовским полям для каждой позиции с низким значением ГЭП.

В кристаллической структуре соединения  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  присутствуют еще семь позиций ядер Ga, поэтому интенсивные пики от этих позиций уширены и перекрываются, что приводит к несколько размытой форме кривой.

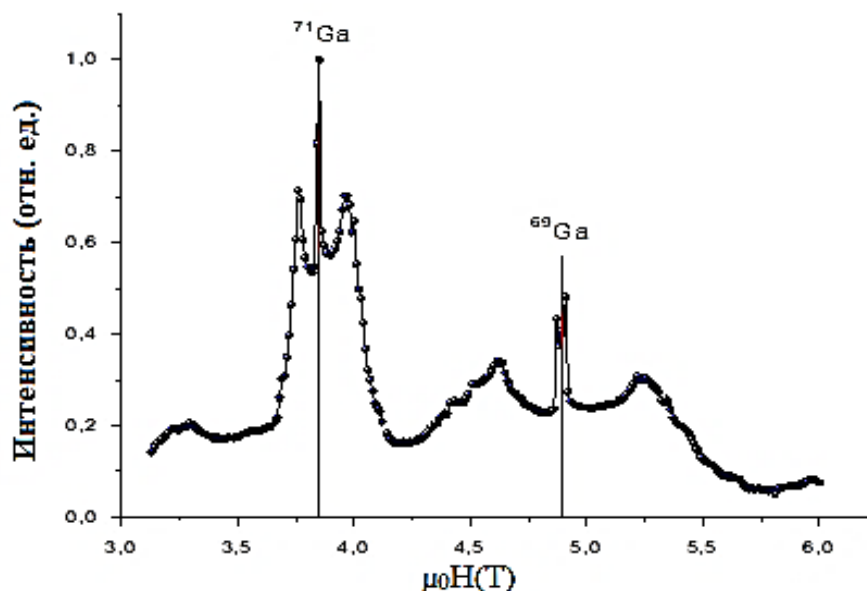


Рисунок 5.7 – ЯМР спектр  $^{69,71}\text{Ga}$  в соединении  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  с разверткой по полю при постоянной частоте 50 МГц при температуре 4,2 К. Вертикальной линией отмечены Ларморовские поля изотопов Ga.



Для более детального изучения соединения  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  был подробно исследован центральный переход ( $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ ) изотопа  $^{69}\text{Ga}$  методом ЯМР с малым шагом развертки поля при постоянной частоте 50 МГц при температуре 4,2 К (рисунок 5.8). Симуляция спектра проводилась в программе SIMUL [68–70], в результате было обнаружено, что спектр центрального перехода ( $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ ) изотопа  $^{69}\text{Ga}$  представляет собой суперпозицию двух линий: узкая линия с квадрупольной частотой 5,07 МГц (синяя линия, рисунок 5.8) и более широкая с квадрупольной частотой 6,65 МГц (черная линия, рисунок 5.8). Форма линии соответствует центральному переходу порошкового образца с квадрупольным уширением 2-го порядка и параметром асимметрии  $\eta = 0$ . Существование линий с низким ГЭП согласуется с *ab-initio* расчетами электронной плотности состояний и ГЭП для позиций Ga6 и Ga9.

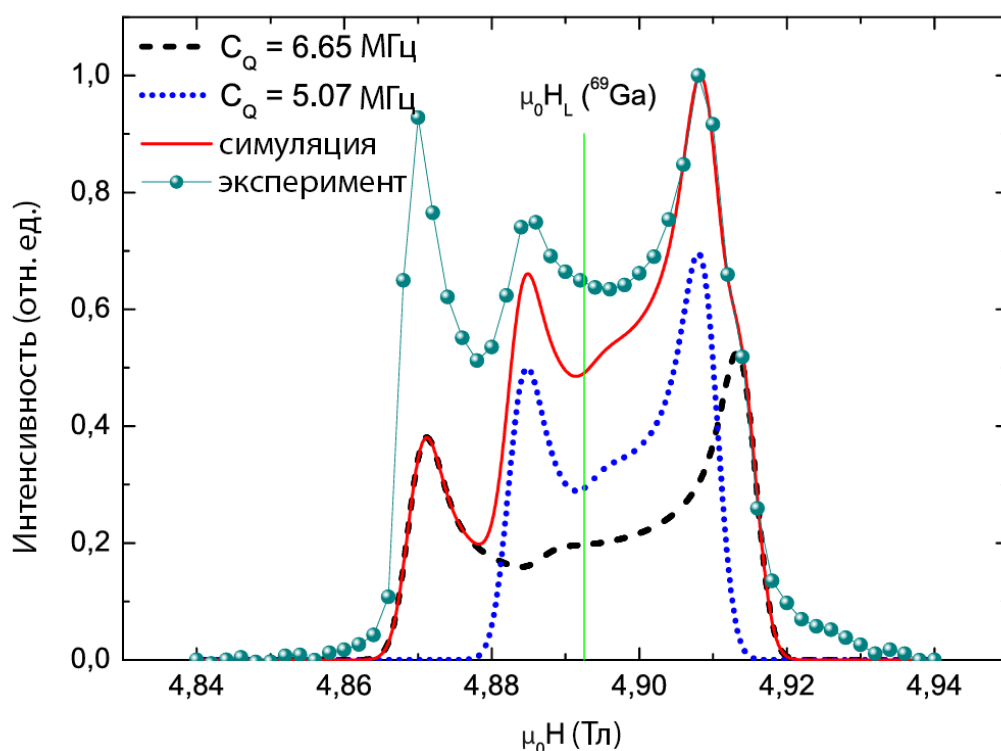


Рисунок 5.8 – ЯМР спектр центрального перехода ( $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ ) изотопа  $^{69}\text{Ga}$  в кристаллографических позициях с низким ГЭП в  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ , измеренная с малым шагом по полю 0,002 Тл на частоте 50 МГц при 4,2 К. Зеленая вертикальная линия указывает положение ларморовского поля  $^{69}\text{Ga}$  на частоте 50 МГц.

Сплошные черные и синие линии представляют симуляцию при  $C_Q = 6,65$  и  $5,07$  МГц для Ga6 и Ga9 соответственно.

Линия центрального перехода ( $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ ) ЯМР-спектра  $^{69}\text{Ga}$ , полученная при разных частотах при температуре  $T = 4,2$  К, что соответствует различным Ларморовским полям, демонстрирует влияние магнитного поля на сверхпроводящий переход  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ . Положение центрального пика спектра не претерпевает изменения при переходе от частоты 68 МГц к 60 МГц, что указывает на отсутствие фазового перехода в этом диапазоне частот, это свидетельствует о том, что соединение находится в сверхпроводящем состоянии и подавления сверхпроводимости магнитным полем не обнаружено в этом диапазоне частот (рисунок 5.9).

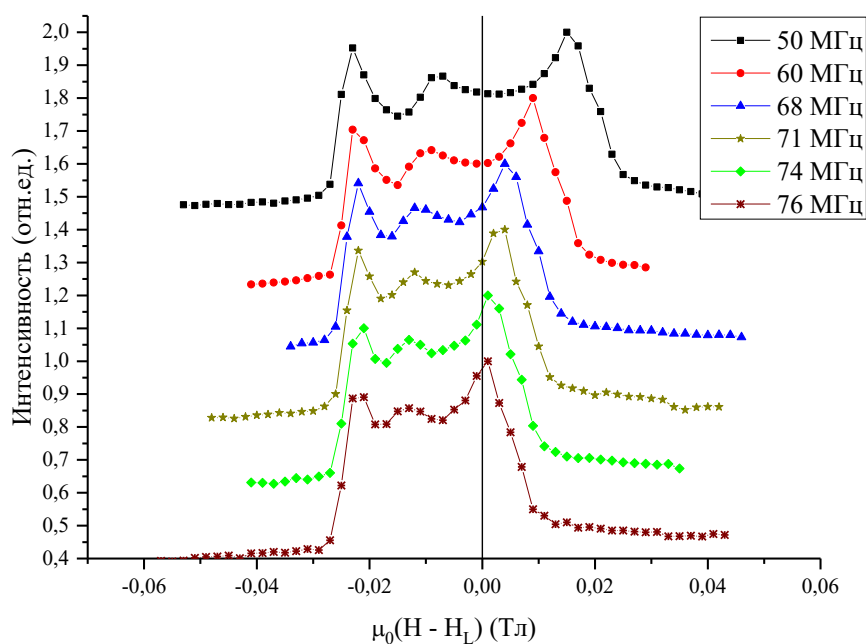


Рисунок 5.9 – Линии центрального перехода ( $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ ) ЯМР изотопа  $^{69}\text{Ga}$  в  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  на разных частотах при  $T = 4,2$  К

Значение величины Найтовского сдвига для соединения  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  было получено на ядрах  $^{69,71}\text{Ga}$  в позиции Ga1 с низким значением ГЭП, в температурном диапазоне от 1,5 К до 100 К. Найтовский сдвиг имеет почти постоянное значение в

нормальном состоянии выше температуры сверхпроводящего перехода. При снижении температуры ниже критической  $T_C(5,5 \text{ Тл}) \sim 4 \text{ К}$ , значение Найтовского сдвига претерпевает значительное изменение, что объясняется образованием синглетных Куперовских пар. По результатам измерений Найтовский сдвиг составил  $K_s = 0,193 \%$  в нормальном состоянии для  $^{71}\text{Ga}$  (рисунок 5.7).

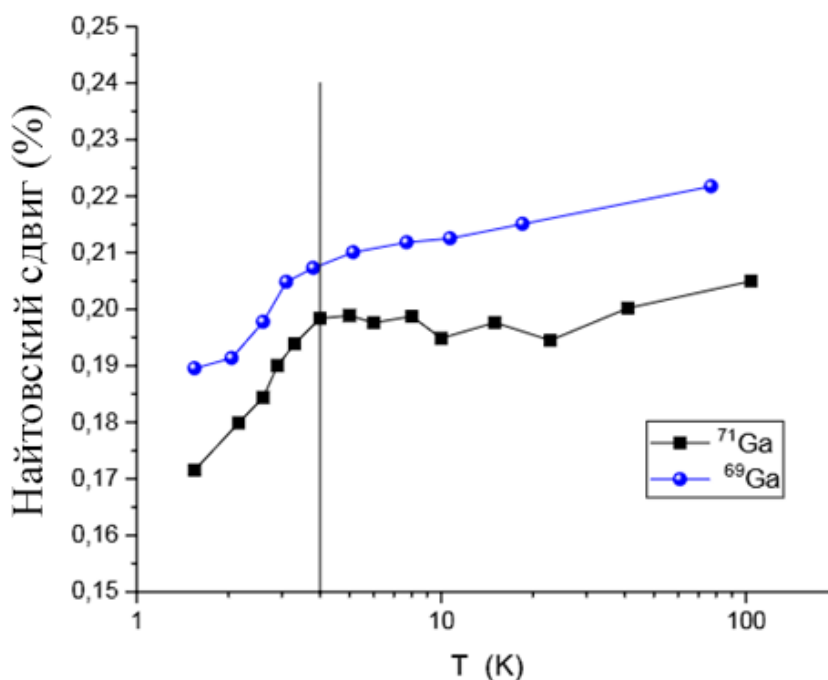


Рисунок 5.10 – Зависимость Найтовского сдвига от температуры.

Критическая температура сверхпроводящего перехода отмечена вертикальной линией

### 5.3 ЯМР молибдена в $\text{Mo}_8\text{Ga}_4$

Спектр ЯМР ядра  $^{95}\text{Mo}$  в  $\text{Mo}_8\text{Ga}_4$ , полученный при комнатной температуре в магнитном поле 5,5 Тл, имеет весьма сложную структуру, состоящую из частично перекрывающихся узких и интенсивных линий, находящихся в очень широком частотном диапазоне примерно от 10 до 20 МГц.

Поскольку оба изотопа молибдена,  $^{95}\text{Mo}$  и  $^{97}\text{Mo}$ , имеют ядерный спин  $I = 5/2$ , то от каждого изотопа можно ожидать 5 линий в спектре: линия центрального перехода  $-1/2 \leftrightarrow 1/2$  и по два квадрупольных сателлита с каждой стороны от нее.

Расшифровка спектра затрудняется тем, что в кристаллической структуре  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  имеются две кристаллографически неэквивалентные позиции атома молибдена, что удваивает количество возможных линий ЯМР в спектре. Итого, в общем случае, в спектре ЯМР каждого изотопа может быть до 10 отдельных линий. Несмотря на сложный вид спектра, линия центрального перехода хорошо разрешается и не имеет значительного уширения даже при различных температурах (рисунок 5.11).

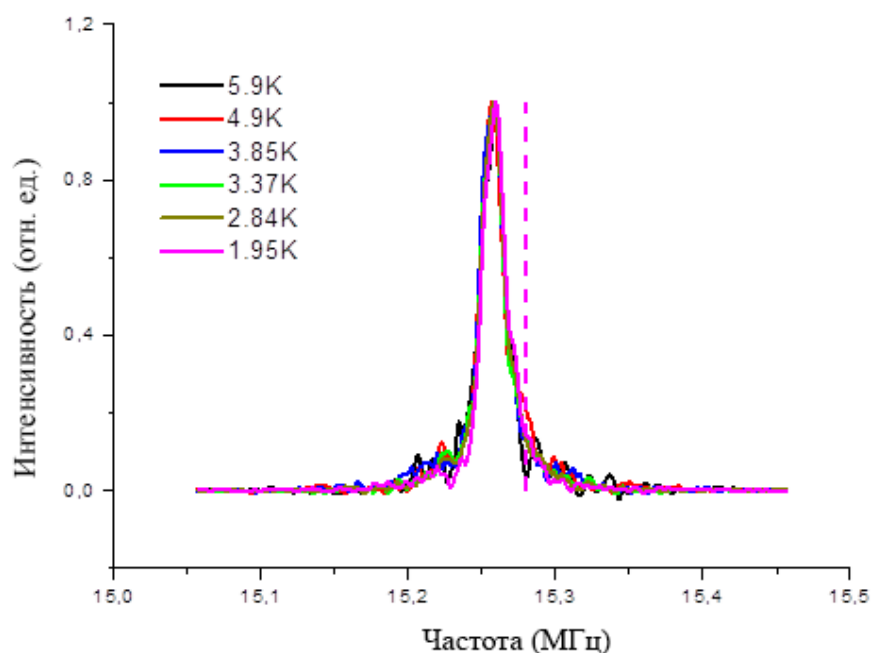


Рисунок 5.11 – ЯМР спектр центрального перехода ( $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ ) изотопа  $^{95}\text{Mo}$  в соединении  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$

Измерение спин-решеточной релаксации ядер  $^{95}\text{Mo}$  демонстрирует линейную зависимость и подчиняется закону Корринги во всем исследуемом температурном диапазоне (рисунок 5.12).

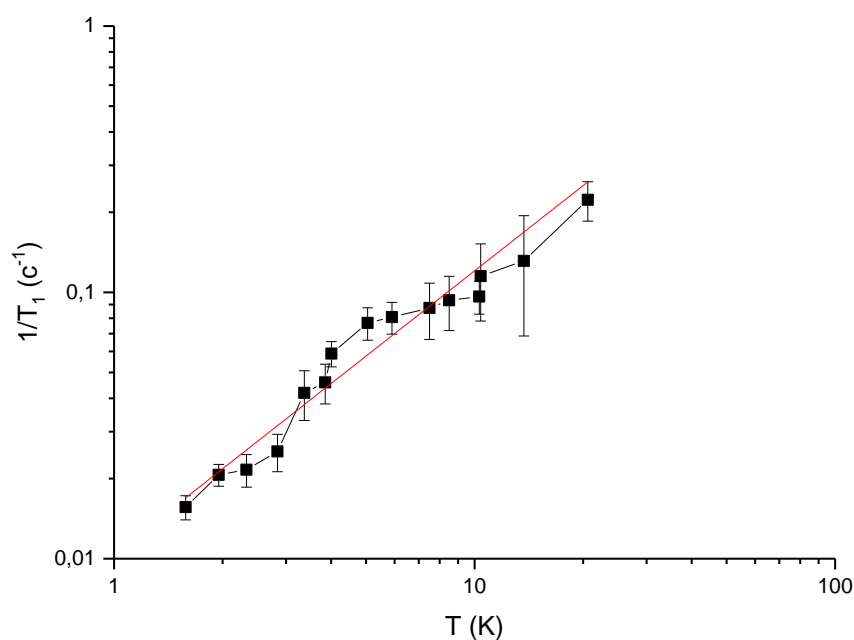


Рисунок 5.12 – Зависимость скорости спин-решеточной релаксации  $^{95}\text{Mo}$  в зависимости от температуры.

При переходе через критическую температуру, спин-решеточная релаксация не обнаруживает значительных изменений, таких как Гебель-Сликтеровский пик, присущий ядрам Ga в соединении. Такое поведение указывает на неоднородность плотности распределения Куперовских пар, но из-за сложности интерпретации полученных спектров, анализ для Mo не проводился.

### 5.3 Исследование $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ методом ядерного квадрупольного резонанса

Семь кристаллографических позиций  $^{69}\text{Ga}$  в структуре соединения  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  обладают высокими значениями ГЭП, их расчетные значения ЯКР частот приведены в таблице 5.1, и лежат в диапазоне от 24,58 МГц до 33,176 МГц, что приводит к широкому и сглаженному спектру ЯМР. Для точного разрешения сигналов этих позиций стоит воспользоваться методом ЯКР-спектроскопии, где при 24,5 К (рисунок 5.13) обнаруживаются две группы узких и интенсивных линий, соответствующих двум изотопам Ga. В каждой группе присутствуют семь хорошо разрешенных линий, соответствующих позициям Ga с высоким значением ГЭП.

Аппроксимация спектра производится семью парами линий с лоренцевой формой профиля. Среднее отношение квадрупольных частот изотопов Ga для всего набора линий составляет  ${}^{69}\nu_{\text{exp}}/{}^{71}\nu_{\text{exp}} = 1,5863$ . Такое расчетное значение отношения частот близко к табличным данным  ${}^{69}\nu_{\text{exp}}/{}^{71}\nu_{\text{exp}} = 1,59$ . Отношение ширин линий на полувысоте изотопов  ${}^{69}\text{Ga}$  и  ${}^{71}\text{Ga}$  соответствует отношению квадрупольных констант  $Q({}^{69}\text{Ga})/Q({}^{71}\text{Ga}) = 1,59$ , что свидетельствует о квадрупольном механизме уширения линий ЯКР-спектра (рисунок 5.13).

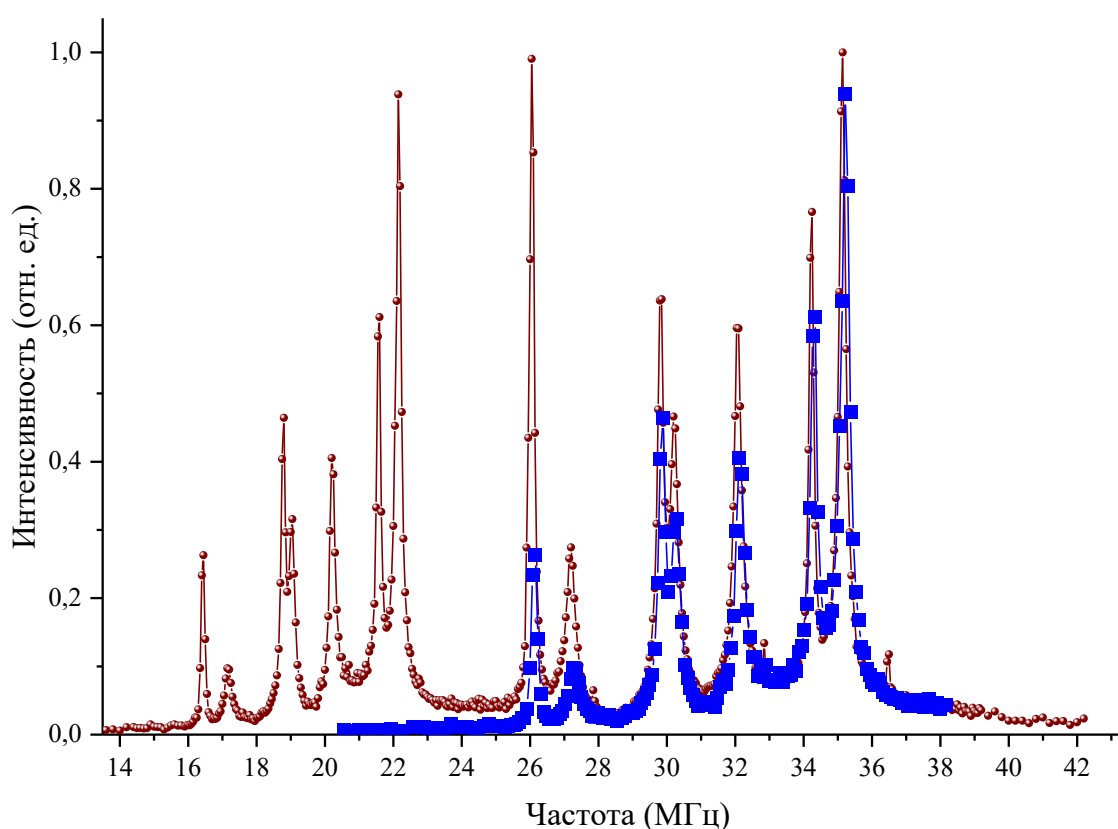


Рисунок 5.13 – ЯКР спектр  ${}^{69,71}\text{Ga}$  соединения  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  при 24,5 К. Синею линией отмечен нормированный спектр  ${}^{71}\text{Ga}$  (умноженный на отношение квадрупольных частот).

Особенностью ЯКР спектра в соединении  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  является значительное изменение спектра при охлаждении ниже критической температуры сверхпроводящего перехода  $T_C = 9,8$  К. При снижении температуры до 4,2 К обнаруживается резкое уменьшение отношения сигнал/шум относительно температуры 24,5 К. Такое снижение интенсивности сигнала приводит к

усложнению идентификации линий и исчезновению менее интенсивных пиков. При этом на спектре обнаруживается увеличение фона спектра (рисунок 5.14).

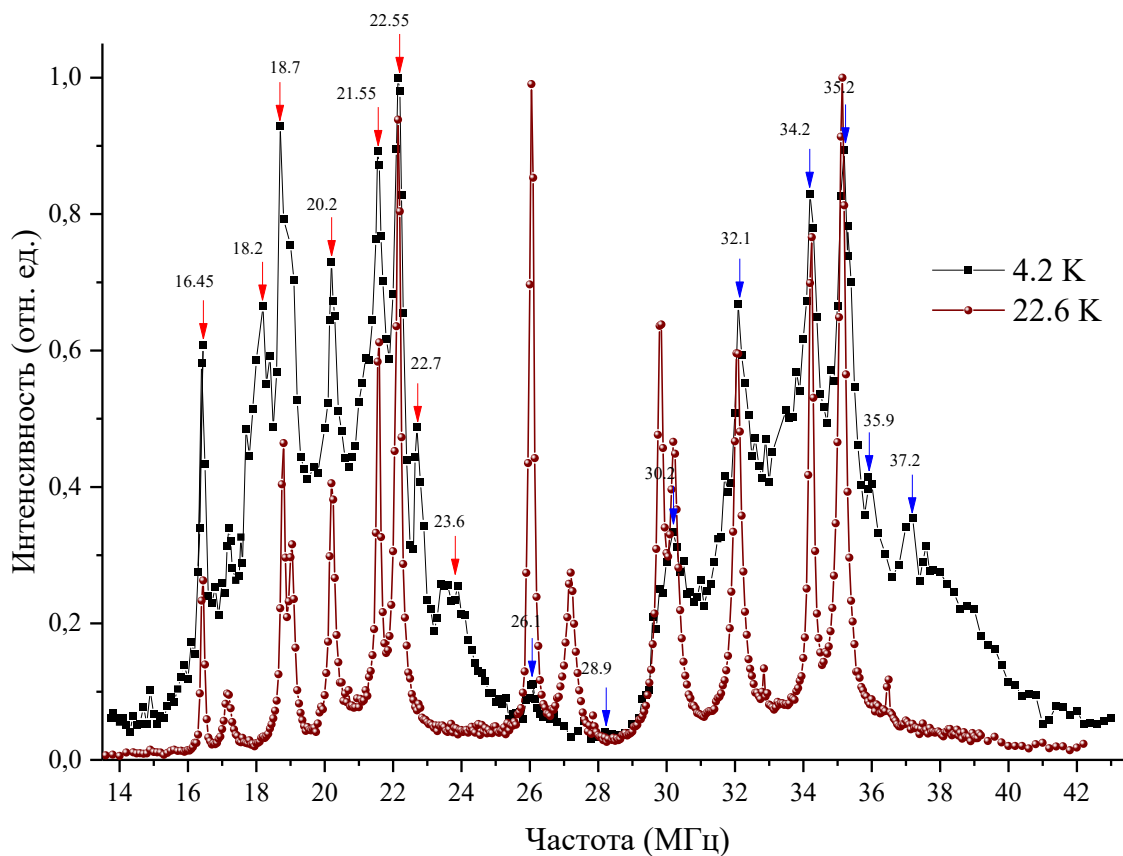


Рисунок 5.14 – Нормированные ЯКР спектры соединения  $Mo_8Ga_{41}$  при температуре 4,2 К и 24,5 К.

Наблюдаемое различие между спектрами ЯКР галлия, измеренными в нормальном и сверхпроводящем состояниях, объясняется изменением глубины проникновения ВЧ-импульса в объем образца. Аналогичный эффект существенного подавления сигнала ЯКР значительно ниже критической температуры наблюдался в работах, посвященных результатам ЯКР в других сверхпроводниках [24,88].

В нормальном состоянии глубина проникновения ВЧ-излучения в объем образца описывается скин-эффектом  $\delta_N$ , в случае перехода системы в сверхпроводящее состояние, глубина проникновения магнитного поля описывается Лондоновской глубиной проникновения  $\delta_{SC}$ .

$$\delta_N = c \sqrt{2 \frac{\varepsilon_0}{\omega \mu_m} \rho}, \quad (5.1)$$

$$\delta_{SC} = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi e^2 n_s}}, \quad (5.2)$$

где  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная;

$\rho$  – удельное сопротивление;

$c$  – скорость света;

$\mu_m$  – относительная магнитная проницаемость;

$\omega$  – угловая частота;

$m$  – масса электрона;

$e$  – заряд электрона;

$n_s$  – плотность сверхпроводящих квазичастиц.

В результате значительного изменения глубины проникновения поперечного магнитного поля, в сверхпроводящем состоянии, в соответствии с малым значением Лондоновской глубины проникновения, происходит возбуждение меньшего количества ядер расположенных вблизи поверхности кристаллитов. По сравнению со сверхпроводящим состоянием в нормальном состоянии системы скин-эффект составляет значение в несколько микрометров, что превышает размер кристаллитов порошка  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ , в соответствии с чем возбуждение ядер происходит во всем объеме кристаллитов и сигнал регистрируется от всего объема образца [15].

Данные порошкового рентгеноструктурного анализа высокого разрешения (HRPXRD) (рисунок 5.1) указывают на наличие небольшого количества структурных дефектов и деформаций, которые, возможно, имеют характер внутренней поверхности в виде, модифицированной Ga-содержащей сверхпроводящей поверхностной фазы. Поскольку частотные диапазоны ЯКР изотопов  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  в этой поверхностной фазе практически совпадают с таковыми в  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ , эта фаза должна иметь полиэдрическую структуру галлия, близкую к  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ , хотя и с дефектами, присущими поверхностным фазам [20,82]. В отличие



от нормального состояния, когда сигнал ЯКР исходит от всего объема образца и, следовательно, сигнал Ga от второстепенной поверхностной фазы пренебрежимо мал, в сверхпроводящем состоянии значительно ниже критической температуры он становится заметным и приводит к появлению уширенных пиков на ЯКР спектре  $^{69,71}\text{Ga}$  при 4,2 К (рисунок 5.14).

#### 5.4 Сверхпроводящая щель в соединении $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$

Спин-решеточная релаксация на изотопах  $^{69}\text{Ga}$  измерялась для второй позиции Ga2 в диапазоне температур от 2 К до 300 К (рисунок 5.15), соответствующей линии на частоте 32,05 МГц в гелии. Выбор именно этой позиции и линии обусловлен высокой интенсивностью сигнала и достаточным удалением линии от линий других позиций. В нормальном состоянии выше критической температуры в  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  наблюдается металлическая проводимость, обусловленная электронами проводимости, что выражается как постоянное значение приведенной скорости релаксации  $1/T_1T$  в нормальном состоянии [5,17]. При температуре ниже  $T_C$  обнаруживается выраженный Гебель-Сликтеровский пик [30], указывающий на сверхпроводимость s-типа без линий зануления и узлов в импульсном пространстве [57,76,89].

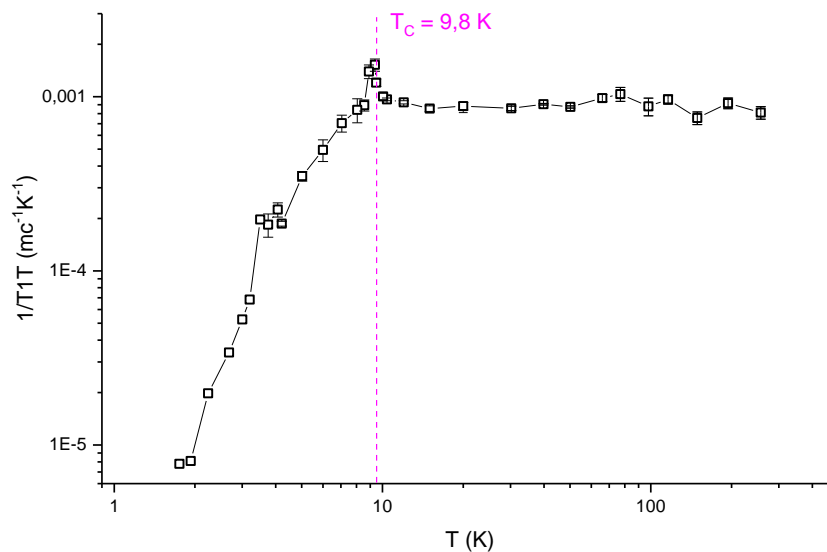


Рисунок 5.15 – Скорость спин-решеточной релаксации  $1/T_1T$  для Ga2 в  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  при 32,05 МГц в зависимости от температуры.

В нормальном состоянии, выше критической температуры, скорость спин-решеточной релаксации описывается законом Корринги, в соответствии с которым значение  $1/T_1T = 0,0197 \text{ (с}\cdot\text{К)}^{-1}$ . Такое поведение скорости спин-решеточной релаксации в нормальном состоянии является свидетельством наличия металлических свойств в соединении  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ . Основной вклад в механизм спин-решеточной релаксации вносят электроны проводимости. Значение соотношения Корринги  $S = 4\pi k_B T_1 T K_s^2 \gamma_n^2 / \hbar \gamma_e^2$  для соединения  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  составило  $S = 5,5038$  с учетом функции аппроксимации зависимости намагниченности от времени  $y = y_0 + A \left(1 - \exp\left(-\frac{3\tau}{T_1}\right)\right)$ , характерной для линий ядер со спином  $3/2$ . В данном случае  $S > 1$ , что указывает на ферромагнитные корреляции. На основании полученных расчетных результатов можно сделать вывод о существовании ферромагнитных корреляций в системе  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ .

Для более подробного анализа поведения спин-решеточной релаксации в сверхпроводящем состоянии переведем график из зависимости  $1/T_1$  от температуры в координаты Аррениуса  $\log(1/T_1) = f(1/T)$  (рисунок 5.16). В таких координатах обнаруживаются две линейные области в диапазоне температур от 8,6 К до 4,2 К, и вторая область в диапазоне от 3,2 К до 1,9 К, разделенные небольшим промежутком с подъемом. Линейным областям соответствуют значения щелей 38,1 К и 22,2 К соответственно, которые получены из активационного приближения для скорости релаксации при  $T \ll T_C$ ,  $T_1 \sim \exp(-2\Delta/kT)$ .

Область с более высокой температурой и соответствующей величиной щели  $2\Delta = 38,1$  К относится к основной объемной стехиометрической фазе  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  с  $T_C = 9,8$  К. В таком случае при дальнейшем понижении температуры вклад в спиновое эхо от поверхностной фазы станет доминирующим, и линейная низкотемпературная область будет соответствовать поверхностной фазе образца. При соотношении низкотемпературной области и поверхностной сверхпроводящей фазы, для основной объемной фазы  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  получено значение  $2\Delta/k_B T_C = 3,89$ , что превышает предел слабой связи в модели БКШ  $2\Delta/k_B T_C = 3,53$ . В рамках однощелевой модели сверхпроводимости по данным  $\mu\text{SR}$  получены значения

$2\Delta/k_B T_C = 4,2$  [15] и  $2\Delta/k_B T_C = 4,4$ , полученное из удельной теплоемкости [82]. Значение  $2\Delta/k_B T_C$  превышающее предел модели БКШ указывает на сильную электрон-фононную связь.

При использовании значения  $2\Delta/k_B T_C = 3,53$  для низкотемпературной поверхностной фазы температура сверхпроводящего перехода будет равна  $T_C = 5,7$  К, что соответствует области подъема на зависимости  $1/T_1$  от  $1/T$ .

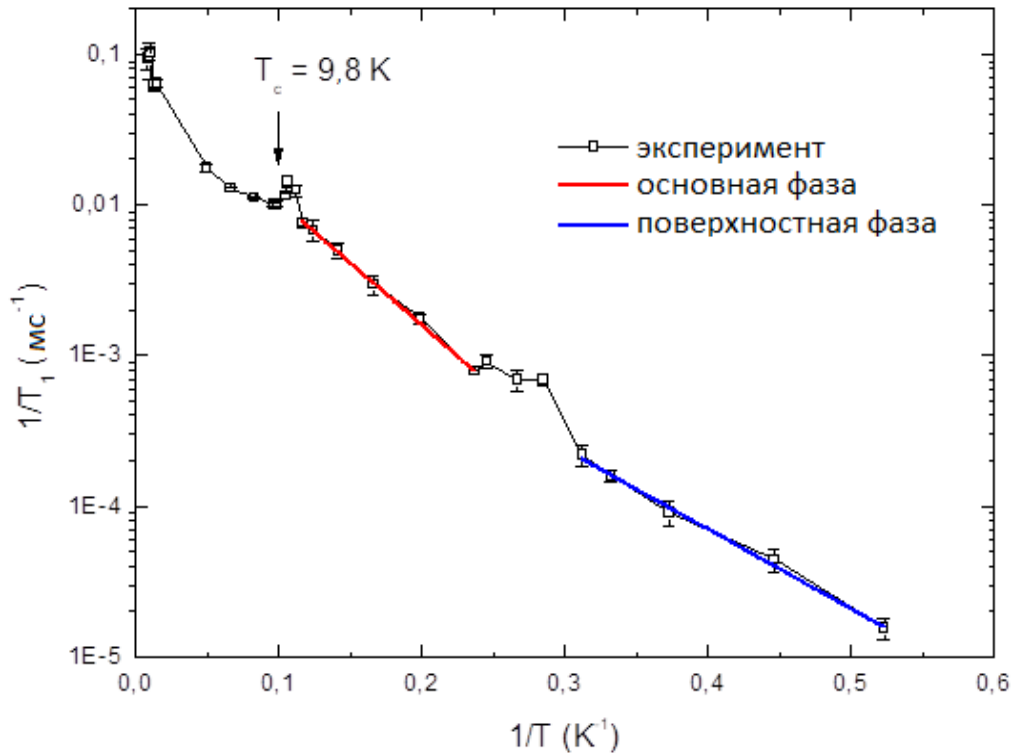


Рисунок 5.16 – Скорость спин-решеточной релаксации  $1/T_1$  для Ga2 в  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  в зависимости от температуры. Красная и синие линии – модель, построенная в соответствии с уравнением Аррениуса.

## 5.5 Выводы по главе 5

Порошковая рентгеновская дифрактограмма высокого разрешения  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  указывает на наличие структурных дефектов и деформаций, которые, возможно, имеют присущий поверхностный характер и формируют поверхностную фазу.

С помощью ЯМР галлия с разверткой по полю при 4,2 К обнаруживается существование двух позиций Ga с низким ГЭП в кристаллической структуре  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ : Ga9 в центре кубооктаэдра  $\text{GaGa}_{12}$  и Ga6 – в центре октаэдра  $\text{Ga6-Ga}_{16}$ .

Этот результат хорошо согласуется с расчетами электронной плотности и ГЭП для позиций Ga6 и Ga9.

Остальные семь позиций Ga с относительно высоким ГЭП обнаруживаются и хорошо разрешаются непосредственно методом ЯКР в нормальном состоянии. Сравнивая ширины линий спектра изотопов  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$ , принадлежащих к одной и той же кристаллографической позиции, было обнаружено, что природа уширения линий исключительно квадрупольная, связана с дефектами электронной структуры.

При охлаждении образца до 4,2 К наблюдалась резкая трансформация спектра ЯКР Ga: резкое уменьшение интенсивности сигнала от основных узких линий  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  по сравнению с нормальным состоянием сопровождается огромным подъемом фона спектра в виде широких холмов. Уменьшение интенсивности узких линий основной фазы объясняется уменьшением глубины проникновения ВЧ-поля при переходе из нормального состояния в сверхпроводящее, а появление широких особенностей ЯКР – небольшим количеством поверхностной фазы, что хорошо согласуется с результатами HRPXRD.

Выше  $T_C$  скорость ядерной спиновой решеточной релаксации  $1/T_1$   $^{69}\text{Ga}$  имеет линейную температурную зависимость  $1/T_1$ , характерную для механизма релаксации Корринги, вызванного электронами проводимости, что согласуется с металлической проводимостью  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ . Ниже  $T_C$   $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  зависимость скорости спин-решеточной релаксации от температуры демонстрирует пик Гебеля-Сликтера, который указывает на полнощелевую сверхпроводимость  $s$ -типа без узлов или линий зануления в  $k$ -пространстве.

На графике зависимости  $\ln(1/T_1)$  от  $1/T$  наблюдаются два линейных участка: один ниже  $T_C = 9,8$  К в диапазоне температур от 8,6 до 4,2 К, а второй – в диапазоне от 3,2 до 1,9 К, разделенных небольшим подъемом ниже 4,2 К. Линейные участки характеризуется значениями щели 38,1 К и 22,2 К, соответственно. Высокотемпературная область относится к основной объемной стехиометрической фазе  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  с  $T_C = 9,8$  К, а низкотемпературная – к поверхностной сверхпроводящей фазе. Для основной фазы значение  $2\Delta/k_B T_C = 3,89$  значительно

выше предела слабой связи модели БКШ  $2\Delta/k_B T_C = 3,52$ , что указывает на сильную электрон-фононную связь в сверхпроводящем состоянии  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ . Для низкотемпературной поверхностной фазы температура сверхпроводящего перехода оценивается примерно в 5,7 К. Это согласуется с наблюдением подъема на зависимости  $1/T_1$  от  $1/T$  ниже 4,2 К.

В итоге с помощью NRPXRD, *ab-initio* расчетов, спектроскопии ЯМР и ЯКР на ядрах  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  установлено, что  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  является однощелевым сверхпроводником *s*-типа с сильной электрон-фононной связью и с присущей поверхностной сверхпроводящей фазой, характеризующейся пониженной температурой перехода в сверхпроводящее состояние.

Обнаруженная поверхностная сверхпроводящая фаза объясняет существующее противоречие данных, представленных в работах по исследованию соединения  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  относительно многощелевой сверхпроводимости. Учитывая нечувствительность удельной теплоемкости и магнитной восприимчивости к поверхностным примесям или дефектам, сверхпроводимость в  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  описывается как однощелевая [15]. Поверхностные методы исследования указывают на двухщелевую или многощелевую сверхпроводимость [20,82].

В представленной работе ЯКР-спектроскопия выступает в роли комплексного метода, в котором составляющая спинового эха исследуется в нормальном состоянии, так как регистрируются сигналы от всех ядерных спинов в объеме образца и при переходе в сверхпроводящее состояние, метод становится поверхностно-чувствительным, сигнал регистрируется в основном от поверхностной фазы из-за снижения глубины проникновения радиочастотных импульсов в сверхпроводящем состоянии.

## Заключение

В работе представлено комплексное исследование сверхпроводников  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  и  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  методами ядерного магнитного резонанса – ЯМР и ЯКР. Получены температурные зависимости спин-решеточной и спин-спиновой релаксации.

1. В работе представлена модернизация действующего спектрометра на базе системы Bruker MSL-300. В ходе модернизации спектрометра были заменены устаревшие аналоговые блоки на современные цифровые компоненты, что позволило довести устаревшее устройство до современных требований ЯМР-спектроскопии твердого тела с минимальными финансовыми затратами. Кроме того, разработанная методика позволяет реализовать систему с высокой ремонтпригодностью и унификацией для дальнейшего переоборудования. Отношение сигнал/шум модернизированного спектрометра увеличилось в 1,5 раза, относительно оригинального спектрометра Bruker MSL-300.

2. Исследование сверхпроводящего соединения  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  методами ЯМР- и ЯКР-спектроскопии на ядрах  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  позволило получить новую и значимую информацию о свойствах соединения в нормальном и сверхпроводящем состояниях. По результатам ЯКР-спектроскопии ядер  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{71}\text{Ga}$  в  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  при 4,2 К были обнаружены четыре пары линий, соответствующих четырем неэквивалентным кристаллографическим положениям галлия в кристаллической структуре  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ . Ступенчатое увеличение ширины ЯКР линии  $^{69}\text{Ga}1$  при понижении температуры ниже  $T_C$  может указывать на сосуществование нескольких сверхпроводящих фаз с различными значениями  $T_C$ .

3. По данным релаксационной спектрометрии обнаружено соответствие скорости спин-решеточной релаксации изотопа  $^{69}\text{Ga}$  в положении  $\text{Ga}1$  выше  $T_C$  закону Корринги, что указывает на металлический характер проводимости в соединении. Рассчитанный коэффициент Корринги, описывающий на корреляцию электронов, меньше единицы, что указывает антиферромагнитные корреляции. На релаксационной зависимости при температуре ниже  $T_C$  обнаружен ярко

выраженный интенсивный пик Гебеля-Сликтера, свидетельствующий о сверхпроводимости *s*-типа.

4. Модель, построенная для спин-спиновой релаксации изотопа  $^{69}\text{Ga}$  ниже  $T_c$  для одной и двух сверхпроводящих щелей *s*-типа с учетом возможных антиферромагнитных корреляций, лучшим образом соответствует экспериментальным данным при использовании двух щелей *s*-типа с величинами активации 13 К и 6 К и относительными весами 0,8 и 0,2, соответственно. Средневзвешенное значение щелей 11,6 К находится в согласии с литературной оценкой  $\Delta = 12,05$  К. Спин-спиновая релаксация обнаруживает наличие локального поля порядка 20 – 25 Гс для всех позиций Ga как в сверхпроводящем, так и в нормальном состояниях, что соответствует антиферромагнитным корреляциям, установленным спин-решеточной релаксацией.

5. В соединении  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  с помощью ЯМР-спектроскопии обнаружено существование двух позиций Ga с низким значением ГЭП. ЯКР-спектроскопия обнаруживает остальные позиции Ga с относительно высоким значением ГЭП при 24,5 К выше критической температуры. В случае перехода ниже критической температуры происходит резкое уменьшение интенсивности сигнала в  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ , что объясняется изменением глубины проникновения ВЧ-поля, и обнаруживается значительный рост фона спектра.

6. Скорость ядерной спиновой решеточной релаксации  $^{69}\text{Ga}$  в нормальном состоянии имеет линейную температурную зависимость от температуры, характерную для механизма релаксации Корринги, вызванного электронами проводимости, что согласуется с хорошей металлической проводимостью  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ . В сверхпроводящем состоянии зависимость скорости спин-решеточной релаксации от температуры демонстрирует пик Гебеля-Сликтера, который указывает на полнощелевую сверхпроводимость *s*-типа без узлов или линий зануления в *k*-пространстве.

7. Существование двух линейных участков в диапазоне температур от 8,6 до 4,2 К и от 3,2 до 1,9 К, разделенных небольшим подъемом ниже 4,2 К,

объясняется наличием двух фаз: основной объемной стехиометрической фазой и поверхностной сверхпроводящей фазой.

8. Расчетное значение для  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  составило  $2\Delta/k_{\text{B}}T_{\text{C}} = 3,89$ , что превышает предел слабой связи модели БКШ  $2\Delta/k_{\text{B}}T_{\text{C}} = 3,53$ , и определяет сильную электрон-фононную связь в сверхпроводящем состоянии  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ . Для низкотемпературной поверхностной фазы температура сверхпроводящего перехода оценивается примерно в 5,7 К.  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  является нетрадиционным однощелевым сверхпроводником  $s$ -типа с сильной электрон-фононной связью и с присущей поверхностной сверхпроводящей фазой, характеризующейся пониженной температурой перехода в сверхпроводящее состояние.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. профессору Андрею Андреевичу Гиппиусу за возможность реализовать научные амбиции.

Особая благодарность выражается коллективу лаборатории ЯМР твердого тела: А.В. Ткачёву, Н.Е. Гервиц и С.В. Журенко за неоценимую помощь, оказанную при проведении экспериментов и работе над диссертацией.



**Список литературы**

1. Monodisperse colloidal gallium nanoparticles: Synthesis, low temperature crystallization, surface plasmon resonance and Li-ion storage / Yarema M, Wörle M, Rossell M [et al.] // *J Am Chem Soc.* 2014. Vol. 136, № 35. P. 12422–12430.
2. Metal-Nonmetal Transition in the Boron Group Elements/ Häussermann U, Simak S, Ahuja R, Johansson B // *Phys Rev Lett.* 2003. Vol. 90, № 6. P. 4.
3. Fink H.J. First and second order phase transitions of moderately small superconductors in a magnetic field / Fink H.J., McLachlan D.S., Rothberg-Bibby B. // *Progress in Low Temperature Physics.* 1978. Vol. 7. P. 435–516.
4. Ponnambalam V. Improved thermoelectric properties in heavily doped FeGa<sub>3</sub>/ Ponnambalam V., Morelli D.T. // *J Appl Phys.* 2015. Vol. 118, № 24. P. 245101.
5. Verchenko V.Y. Strong electron-phonon coupling in the intermetallic superconductor Mo<sub>8</sub>Ga<sub>41</sub> / Verchenko V, Tsirlin A, Zbtsovskiy A, Shevelkov A // *Phys Rev B.* 2016. Vol. 93, № 6. P. 064501.
6. Evers J. Semiconducting behaviour of RuGa<sub>2</sub> / Evers J., Oehlinger G., Meyer H. // *Mater Res Bull.* 1984. Vol. 19, № 9. P. 1177–1180.
7. Synthesis, structure, and magnetic behavior of (La<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>)<sub>1.33</sub>Pt<sub>4</sub>Ga<sub>10</sub> (0 ≤ x ≤ 1) / Macaluso R, Shatruk M, Chai P [et al.] // *J Alloys Compd.* 2014. Vol. 600. P. 193–198.
8. Pseudo-gap in RuGa<sub>3</sub>: A microscopic point of view / Gippius A, Tkachev A, Zhurenko S, Gunbin A [et al.] // *J Alloys Compd.* 2023. Vol. 938. P. 168522.
9. Superconductivity in Rh<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> and Ir<sub>2</sub>Ga<sub>9</sub> without inversion symmetry / Shibayama T, Nohara M, Katori H [et al.] // *J Physical Soc Japan.* 2007. Vol. 76, № 7. P. 073708.
10. Endohedral gallide cluster superconductors and superconductivity in ReGa<sub>5</sub> / Xie W, Luo H, Phelan B [et al.] // *Proc Natl Acad Sci USA.* 2015. Vol. 112, № 51. P. E7048–E7054.
11. Yvon K. Mo<sub>8</sub>Ga<sub>41</sub>, another example of ten-coordination of the transition element // *Acta Crystallogr B.* 1975. Vol. 31, № 1. P. 117–120.

12. Girgis K. The crystal structure of  $V_8Ga_{41}$  / Girgis K., Petter W., Pupp G // *Acta Crystallogr B*. 1975. Vol. 31, № 1. P. 113–116.
13. Superconductivity in the Endohedral Ga Cluster Compound  $PdGa_5$  / Rzyńska Z, Wiśniewski P, Kaczorowski D [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. 2021. Vol. 125, № 20. P. 11294–11299.
14. Nuanced superconductivity in endohedral gallide  $Mo_8Ga_{41}$  / Neha P, Sivaprakash P, Ishigaki K [et al.] // *Mater Res Express*. 2019. Vol. 6, № 1. P. 016002.
15. Two-gap superconductivity in  $Mo_8Ga_{41}$  and its evolution upon vanadium substitution / Verchenko V, Khasanov R, Guguchia Z [et al.] // *Phys Rev B*. 2017. Vol. 96, № 13. P. 134504.
16. Multiband superconductivity in  $Mo_8Ga_{41}$  driven by a site-selective mechanism / Sirohi A, Saha S, Neha P [et al.] // *Phys Rev B*. 2019. Vol. 99, № 5. P. 054503.
17. Family of  $Mo_4Ga_{21}$ -Based Superconductors/ Verchenko V, Zubtsovskii A, Plenkin D [et al.] // *Chemistry of Materials*. 2020. Vol. 32, № 15. P. 6730–6735.
18. Verchenko V.Y. Semiconducting and superconducting Mo-Ga frameworks: Total energy and chemical bonding / Verchenko V.Y., Tsirlin A.A., Shevelkov A. V. // *Inorg Chem Front*. 2021. Vol. 8, № 7. P. 1702–1709.
19. Local Magnetometry of Superconducting  $Mo_8Ga_{41}$  and  $Mo_7VGa_{41}$ : Vortex Pinning Study / Marcin M, Pribulová Z, Kačmarčík J [et al.] // *Acta Phys Pol A*. 2020. Vol. 137, № 5. P. 794–796.
20. One or two gaps in  $Mo_8Ga_{41}$  superconductor? Local Hall-probe magnetometry study / Marcin M, Pribulová Z, Kačmarčík J [et al.] // *Supercond Sci Technol*. 2021. Vol. 34, № 3. P. 035017.
21. Ru NMR and NQR Studies in  $CeRu_2$  / Ishida K, Mukuda H, Kitaoka Y [et al.] // *Zeitschrift für Naturforschung A*. 1996. Vol. 51, № 5–6. P. 793–796.
22. Evidence for strong-coupling s-wave superconductivity in  $MgB_2$ :  $^{11}B$ -NMR study of  $MgB_2$  and the related materials / Kotegawa H, Ishida K, Kitaoka Y [et al.] // *Physica C Supercond*. 2002. Vol. 378–381. P. 25–32.

23.  $^{27}\text{Al}$  NMR evidence for the strong-coupling d-wave superconductivity in  $\text{NpPd}_5\text{Al}_2$  / Chudo H, Sakai H, Tokunaga Y [et al.] // J Physical Soc Japan. 2008. Vol. 77, № 8. P. 083702.
24. High pressure NQR measurement in  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  up to sudden disappearance of superconductivity / Fujiwara K, Hata Y, Kobayashi K [et al.] // J Physical Soc Japan. 2008. Vol. 77, № 12. P. 123711.
25. Tanaka K.K. Effects of vorticity and impurity on NMR relaxation rate in chiral p-wave superconductors / Tanaka K.K., Ichioka M., Onari S. // Physica C: Superconductivity and its Applications. 2016. Vol. 530. P. 62–64.
26. Bardeen J. Theory of Superconductivity / Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.R. // Physical Review. 1957. Vol. 108, № 5. P. 1175–1204.
27. Sigrist M. Introduction to unconventional superconductivity // AIP Conference Proceedings. AIP, 2005. Vol. 789. P. 165–243.
28. Kuper C.G. An Introduction to the Theory of Superconductivity/ Kuper C.G., Snow J.A. // Phys Today. 1969. Vol. 22, № 7. P. 82–83.
29. Schmidt V. V. The Physics of Superconductors - Introduction to Fundamentals and Applications. Springer, 1997. 109 p.
30. Maclaughlin D.E. Magnetic resonance in the superconducting state // Solid State Physics - Advances in Research and Applications. 1976. Vol. 31, № C. P. 1–69.
31. Wen H.-H. Specific heat in superconductors // Chinese Physics B. 2020. Vol. 29, № 1. P. 017401.
32. Walstedt R. The NMR Probe of High-Tc Materials // The NMR Probe of High-Tc Materials. 2008. Vol. 228.
33. Choi H.Y. Coulomb suppression of NMR coherence peak in fullerene superconductors // Phys Rev Lett. 1998. Vol. 81, № 2. P. 441–444.
34. Hebel L.C. Nuclear Spin Relaxation in Normal and Superconducting Aluminum / Hebel L.C., Slichter C.P. // Physical Review. 1959. Vol. 113, № 6. P. 1504–1519.
35. Tinkham M. Introduction to Superconductivity. Dover Publications, 2004.

36. Gallop J.C. Introduction to Superconductivity // SQUIDS, the Josephson Effects and Superconducting Electronics. Dover Publications, 2018. 1–21 p.
37. Rogalski M.S. Solid state physics / Rogalski M.S., Palmer S.B. // Solid State Physics. Cengage Learning, 2014. 1–467 p.
38. Korringa J. Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals // Physica. 1950. Vol. 16, № 7–8. P. 601–610.
39. Yosida K. Paramagnetic susceptibility in superconductors // Physical Review. 1958. Vol. 110, № 3. P. 769–770.
40. Leggett A.J. A theoretical description of the new phases of liquid  $^3\text{He}$  // Rev Mod Phys. 1975. Vol. 47, № 2. P. 331–414.
41. Curro N.J. Nuclear magnetic resonance in the heavy fermion superconductors // Reports on Progress in Physics. 2009. Vol. 72, № 2. P. 026502.
42. Yanase Y. Microscopic identification of the d-vector in triplet superconductor  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  / Yanase Y., Ogata M. // J Physical Soc Japan. 2003. Vol. 72, № 3. P. 673–687.
43. Monien H. Application of the antiferromagnetic-Fermi-liquid theory to NMR experiments on  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3$  / Monien H., Pines D., Takigawa M. // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43, № 1.
44. Unconventional superconductivity in  $\text{PuCoGa}_5$  / Curro N, Caldwell T, Bauer E [et al.] // Nature. 2005. Vol. 434, № 7033. P. 622–625.
45. Coherence peak and superconducting energy gap in  $\text{Rb}_3\text{C}_{60}$  observed by muon spin relaxation / Kiefl R, MacFarlane W, Chow K [et al.] // Phys Rev Lett. 1993. Vol. 70, № 25. P. 3987–3990.
46. Hebel L.C. Nuclear relaxation in superconducting aluminum / Hebel L.C., Slichter C.P. // Physical Review. 1957. Vol. 107, № 3. P. 901–902.
47. S-wave superconductivity in the noncentrosymmetric  $\text{W}_3\text{Al}_2\text{C}$  superconductor: An NMR study / Tay D, Shang T, Qi Y [et al.] // Journal of Physics Condensed Matter. 2022. Vol. 34, № 19. P. 194005.

48. Volovik effect and Fermi-liquid behavior in the s-wave superconductor  $\text{CaPd}_2\text{As}_2$ :  $^{75}\text{As}$  NMR-NQR measurements / Ding Q, Wiecki P, Anand V [et al.] // *Phys Rev B*. 2016. Vol. 93, № 14. P. 140502.
49. Charge fluctuations and nodeless superconductivity in quasi-one-dimensional  $\text{Ta}_4\text{Pd}_3\text{Te}_{16}$  revealed by  $^{125}\text{Te}$  – NMR and  $^{181}\text{Ta}$  – NQR / Li Z, Jiao W, Cao G, Zheng G // *Phys Rev B*. 2016. Vol. 94, № 17. P. 174511.
50. Spin-triplet superconductivity in  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  identified by  $^{17}\text{O}$  knight shift / Ishida K, Mukuda H, Kitaoka Y [et al.] // *Nature*. 1998. Vol. 396, № 6712. P. 658–660.
51. Strong-coupling spin-singlet superconductivity with multiple full gaps in hole-doped  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  probed by  $^{57}\text{Fe}$ -NMR / Yashima M, Nishimura H, Mukuda H [et al.] // *J Physical Soc Japan*. 2009. Vol. 78, № 10.
52. Spin-singlet superconductivity with multiple gaps in  $\text{PrFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$  / Matano K, Ren Z, Dong X [et al.] // *Epl*. 2008. Vol. 83, № 5. P. 57001.
53. NMR and NQR studies of the pairing symmetry in the superconducting state of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  / Matano K, Zheng G, Chen D [et al.] // *J Magn Magn Mater*. 2007. Vol. 310, № 2 SUPPL. PART 1. P. 687–689.
54. Bussmann-Holder A. Evidence for s+d wave pairing in copper oxide superconductors from an analysis of NMR and NQR data // *J Supercond Nov Magn*. 2012. Vol. 25, № 2. P. 155–157.
55. Single-spin fluid, spin gap, and d-wave pairing in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ : A NMR and NQR study / Bankay M, Mali M, Roos J [et al.] // *Phys Rev B*. 1994. Vol. 50, № 9. P. 6416–6425.
56. Kaldis E. High-Tc Superconductivity 1996: Ten Years after the Discovery / Kaldis E., Liarokapis E., Müller K.A. // *High-Tc Superconductivity 1996: Ten Years after the Discovery*. Springer Netherlands, 1997.
57. Monien H. Spin excitations and pairing gaps in the superconducting state of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  / Monien H., Pines D. // *Phys Rev B*. 1990. Vol. 41, № 10. P. 6297–6305.
58. Iriguchi N. Principles of Magnetic Resonance Imaging / Iriguchi N., Sekino M., Ueno S. // *Biomagnetics: Principles and Applications of Biomagnetic Stimulation and Imaging*. Springer Berlin Heidelberg, 2018. 121–144 p.

59. Kopvillem U.Kh. Yadernye kvadropol'nye vzaimodeistviya v tverdykh telakh // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 1975. Vol. 115, № 1. P. 153.
60. Grechishkin V.S. Nuclear quadrupole resonance // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 1959. Vol. 69, № 10. P. 189–216.
61. Vold R.L. Pulse and fourier transform NMR: Introduction to theory and methods // Journal of Magnetic Resonance. Elsevier Science, 1972. Vol. 7, № 3. 332 p.
62. Farrar T. Pulse and Fourier Transform NMR / Farrar T., Becker E. // Pulse and Fourier Transform NMR. Elsevier, 1971.
63. Zhang S. Elimination of ringing effects in multiple-pulse sequences / Zhang S., Wu X., Mehring M. // Chem Phys Lett. 1990. Vol. 173, № 5–6. P. 481–484.
64. Bussandri A.P. Spin-Echo Mapping Spectroscopy Applied to NQR / Bussandri A.P., Zuriaga M.J. // Journal of Magnetic Resonance. 1998. Vol. 131, № 2. P. 224–231.
65. Magnetic resonance spectral reconstruction using frequency-shifted and summed Fourier transform processing / Clark W, Hanson M, Lefloch F [et al.] // Review of Scientific Instruments. 1995. Vol. 66, № 3. P. 2453–2464.
66. Tong Y.Y. Nuclear spin-echo fourier-transform mapping spectroscopy for broad NMR lines in solids // J Magn Reson A. 1996. Vol. 119, № 1. P. 22–28.
67. Microscopic properties of  $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$  intermetallic superconductor in normal and superconducting states as evidenced by NMR and NQR spectroscopy / Gippius A, Gunbin A, Iarygina D [et al.] // J Alloys Compd. 2022. Vol. 927. P. 166970.
68. Electronic states of boron in superconducting  $\text{MgB}_2$  studied by  $^{11}\text{B}$  NMR / Gerashenko A, Mikhalev K, Verkhovskii S [et al.] // Appl Magn Reson. 2001. Vol. 21, № 2. P. 157–163.
69. Reduction in the electron density of states in superconducting  $\text{MgB}_2$  disordered by neutron irradiation:  $^{11}\text{B}$  and  $^{25}\text{Mg}$  NMR estimates / Gerashenko A, Mikhalev K, Verkhovskii S [et al.] // Phys Rev B Condens Matter Mater Phys. 2002. Vol. 65, № 13. P. 1–4.

70. Melting of the orbital order in  $\text{LaMnO}_3$  probed by NMR / Trokiner A, Verkhovskii S, Gerashenko A [et al.] // *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 2013. Vol. 87, № 12. P. 125142.
71.  $^{71}\text{Ga}$  NMR studies of mixtures of gallium trichloride and trimethylgallium / Černý Z, Macháček J, Fusek J [et al.] // *J Organomet Chem.* 1993. Vol. 456, № 1. P. 25–30.
72. McGarvey B.R. Gallium-71 NMR Studies of Anionic Gallium Halide Species in Nonaqueous Solution / McGarvey B.R., Taylor M.J., Tuck D.G. // *Inorg Chem.* 1981. Vol. 20, № 7. P. 2010–2013.
73. Kushida T. Dependence of the pure quadrupole resonance frequency on pressure and temperature / Kushida T., Benedek G.B., Bloembergen N. // *Physical Review.* 1956. Vol. 104, № 5. P. 1364–1377.
74. Pseudogap behavior in fully filled skutterudite  $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$  detected by Sb NQR / Magishi K, Watanabe R, Hisada A [et al.] // *J Physical Soc Japan.* 2014. Vol. 83, № 8. P. 084712.
75. Bang Y. Superconducting properties of the  $s_{\pm}$  - wave state: Fe-based superconductors / Bang Y., Stewart G.R. // *Journal of Physics Condensed Matter.* 2017. Vol. 29, № 12. P. 123003.
76. NMR and NQR studies on transition-metal arsenide superconductors  $\text{LaRu}_2\text{As}_2$ ,  $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ , and  $\text{A}_2\text{Cr}_3\text{As}_3$  / Luo J, Wang C, Wang C [et al.] // *Chinese Physics B.* 2020. Vol. 29, № 6. P. 067402.
77. Extended  $s_{\pm}$  scenario for the nuclear spin-lattice relaxation rate in superconducting pnictides / Parker D, Dolgov O, Korshunov M [et al.] // *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 2008. Vol. 78, № 13. P. 134524.
78. Hammerath F. Magnetism and superconductivity in iron-based superconductors as probed by nuclear magnetic resonance // *Magnetism and Superconductivity in Iron-Based Superconductors as Probed by Nuclear Magnetic Resonance.* 2012. Vol. 9783834824. 1–172 p.

79. Cavanagh D.C. Fate of the Hebel-Slichter peak in superconductors with strong antiferromagnetic fluctuations / Cavanagh D.C., Powell B.J. // *Phys Rev Res.* 2021. Vol. 3, № 1. P. 013241.
80. Hyperfine fields at the Ba site in the antiferromagnet  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.05}$  / Lombardi A, Mali M, Roos J [et al.] // *Phys Rev B.* 1996. Vol. 53, № 21. P. 14268–14273.
81. Low-spin  $S=1/2$  ground state of the Cu trimers in the paper-chain compound  $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{In}_4\text{O}_{12}$  / Gippius A, Gervits N, Tkachev A [et al.] // *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 2012. Vol. 86, № 15. P. 155114.
82. Single-gap superconductivity in  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  / Marcin M, Kačmarčík J, Pribulová Z [et al.] // *Sci Rep.* 2019. Vol. 9, № 1. P. 13552.
83. Linear magnetoresistance with a universal energy scale in the strong-coupling superconductor  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  without quantum criticality / Zhang W, Hu Y, Kuo C [et al.] // *Phys Rev B.* 2020. Vol. 102, № 24. P. 241113.
84. Three-dimensional Fermi surface and small effective masses in  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  / Hu Z, Graf D, Liu Y [et al.] // *Appl Phys Lett.* 2020. Vol. 116, № 20. P. 202601.
85. Inherent surface superconducting phase in the  $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$  single-gap bulk superconductor as seen by nuclear resonance and tunneling spectroscopy / Gippius A, Gunbin A, Tkachev A [et al.] // *Intermetallics (Barking).* Elsevier Ltd, 2023. Vol. 163.
86.  $\text{Mo}_6\text{Ga}_{31}$  endohedral cluster superconductor / Verchenko V, Zubtsovskii A, Tsirlin A [et al.] // *J Alloys Compd.* 2020. Vol. 848. P. 156400.
87. Endohedral Cluster Superconductors in the Mo-Ga-Sn System Explored by the Joint Flux Technique / Verchenko V, Zubtsovskii A, Wei Z [et al.] // *Inorg Chem.* 2019. Vol. 58, № 22. P. 15552–15561.
88. Observation of Antiferromagnetic Order as Odd-Parity Multipoles inside the Superconducting Phase in  $\text{CeRh}_2\text{As}_2$  / Kibune M, Kitagawa S, Kinjo K [et al.] // *Phys Rev Lett.* 2022. Vol. 128, № 5. P. 057002.
89. Warren W.W. NQR and NMR Studies of Spin Dynamics in High  $T_C$  Superconducting Cuprates / Warren W.W., Walstedt R.E. // *Z. Naturforsch.* 1990. Vol. 45. 385–392 p.