

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

Гунбин Антон Викторович

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

Специальность

1.3.8 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
Гиппиус Андрей Андреевич

Москва – 2025

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Интерметаллические соединения с галлием обладают большим количеством разнообразных кристаллических структур и физических свойств. Среди соединений с галлием встречаются полупроводники и сверхпроводники [1,2].

Среди представленного разнообразия соединений с галлием исследование сверхпроводящих свойств низкотемпературных сверхпроводников вызывает большой интерес с точки зрения физики сверхпроводимости. Этот класс сверхпроводников представлен различными соединениями как Rh_2Ga_9 , Ir_2Ga_9 , $ReGa_5$, Mo_8Ga_{41} , Mo_6Ga_{31} , $Mo_4Ga_{20}Sb$, V_8Ga_{41} , Ta_6Ga_{31} , Ta_8Ga_{41} , $PdGa_5$, Rh_3Ga_{16} , Rh_4Ga_{21} и $PtGa_5$.

Особое внимание привлекают соединения, механизм сверхпроводимости в которых отклоняется от теории Бардина, Купера и Шриффера (БКШ). Среди таких соединений находятся сверхпроводники, образованные кластерами галлия Mo_8Ga_{41} и $Mo_4Ga_{20}Sb$, обладающие сильной электрон-фононной связью и многощелевой сверхпроводимостью [3].

При переходе в сверхпроводящее состояние электронные свойства соединения претерпевают изменения, которые могут быть изучены с помощью методов ядерного магнитного и ядерного квадрупольного резонанса. Ядерно-резонансные методы позволяют оценить свойства электронного состояния сверхпроводника: состояние спаривания Куперовских пар, симметрия сверхпроводящей щели [4–6].

Кроме того, данные методы позволяют изучить свойства соединения в нормальном состоянии, выше критической температуры сверхпроводящего перехода [7].

Целью данной работы является исследование кристаллической структуры и особенностей физики сверхпроводимости на основе сверхпроводников Mo_8Ga_{41} и $Mo_4Ga_{20}Sb$, обладающих особенностями в сверхпроводящем состоянии. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

- Ядерная магнитная и ядерная квадрупольная спектроскопия соединения $Mo_4Ga_{20}Sb$
- Исследование релаксационных процессов в соединении $Mo_4Ga_{20}Sb$ и анализ особенностей сверхпроводящего состояния
- Ядерная магнитная и ядерная квадрупольная спектроскопия соединения Mo_8Ga_{41}
- Исследование релаксационных процессов в соединении Mo_8Ga_{41} и анализ особенностей сверхпроводящего состояния

Научная новизна:

В соединении $Mo_4Ga_{20}Sb$ методом ЯКР демонстрируется наличие четырех неэквивалентных позиций Ga в элементарной ячейке. Характерные различающиеся частоты позиций Ga приводят к появлению восьми интенсивных линий на ЯКР спектре, что соответствует 4 позициям для 2 изотопов Ga.

По результатам релаксационной спектроскопии в соединении $Mo_4Ga_{20}Sb$ обнаруживается двухщелевая сверхпроводимость, описываемая моделью с двумя щелями s-типа.

ЯМР-спектроскопией в соединении Mo_8Ga_{41} подтверждено существование 2 позиций Ga с низким значением градиента электрического поля (ГЭП) и соответствующей низкой частотой, относительно других позиций. Методом ЯКР-спектроскопии обнаружены интенсивные линии, соответствующие остальным 7 позициям Ga в элементарной ячейке Mo_8Ga_{41} .

В соединении Mo_8Ga_{41} обнаруживается одна сверхпроводящая щель s-типа и поверхностная фаза, обладающая сверхпроводящими свойствами.

Практическая значимость работы заключается в применении ядерно-резонансных методов спектроскопии для изучения кристаллической структуры и особенностей сверхпроводимости в интерметаллических соединениях, обладающих необычными свойствами в сверхпроводящем состоянии.

Методология и методы исследования. В работе были применены ядерно-резонансные методы спектроскопии, такие как ядерный магнитный резонанс, ядерный квадрупольный резонанс и релаксационная спектрометрия.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Методом ЯКР-спектроскопии в $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ подтверждено существование 4 неэквивалентных позиции Ga в элементарной ячейке.
2. Соединение $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ характеризуется двухщелевой сверхпроводимостью, с щелями s-типа 13 К и 8 К. Значения щелей получены из зависимости спин-решеточной релаксации от температуры.
3. В соединении $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ по результатам ЯМР-спектроскопии определены 2 позиции Ga в кристаллической структуре, значения ГЭП и квадрупольной частоты которых значительно отличаются от остальных 7 позиций.
4. Анализ спин-решеточной релаксации соединения $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ указывает на одну сверхпроводящую щель s-типа.
5. В соединении $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ существует сверхпроводящая поверхностная фаза, со значением энергии щели 22,2 К и объемная сверхпроводящая фаза, со значением энергии щели 38,1 К.

Личный вклад автора заключается в постановке задачи, проведении экспериментов и анализе полученных результатов, которые легли в основу научной работы и публикаций по теме диссертации.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены на следующих конференциях в виде стендовых и устных докладов:

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 $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ 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 $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ and $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ 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 $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ 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 $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ 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 $MoSGa_4$* . Гунбин А.В., Гиппиус А.А., Ткачѐв 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.

Публикации. По результатам работы были опубликованы 3 статьи, индексируемые Web Of Science.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 128 страниц текста с 65 рисунками и 4 таблицами. Список литературы содержит 89 наименований.

Содержание работы

Во **введении** диссертации описывается актуальное состояние исследований по теме низкотемпературных сверхпроводников и особенностей их электронного строения. Приведены обоснования и актуальность темы исследования, сформирована цель и определены задачи, описана научная новизна и практическая значимость научной работы.

Первая глава диссертации описывает основные положения теории сверхпроводимости Бардина-Купера-Шриффера (БКШ) и сверхпроводящие соединения, отклоняющиеся от этой теории. В главе подробно разбираются типы сверхпроводящих щелей, зависящих от типа симметрии спаривания, и предлагается вид таких щелей в импульсном k -пространстве, что влияет на вид сверхпроводящей щели в области уровня Ферми.

Таким образом щель s -типа является изотропной, тогда как щели d - и p -типа обладают узлами, где щель принимает значения равные 0.

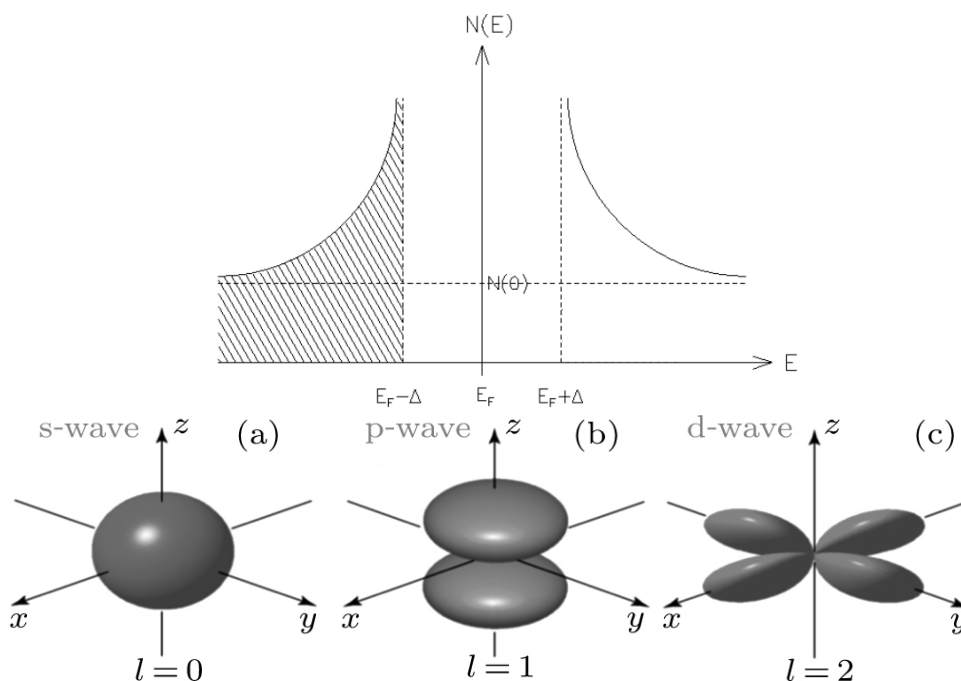


Рисунок 1. – Плотность состояний в области сверхпроводящей щели и формы орбитальной члена волновой функции Куперовской пары.

Кроме того, первая глава посвящена описанию поведения сверхпроводников в случае ЯМР-спектроскопии и методике анализа данных, полученных с помощью ядерно-

резонансной спектроскопии. Также в последнем разделе главы приводятся данные существующих исследовательских работ по теме диссертации. Вводятся такие понятия как факторы когерентности, Найтовский сдвиг и соотношение Корринги, которые в свою очередь математически описывают полученные экспериментальные данные.

В тексте главы описывается возникновение особенностей поведения сверхпроводников при рассмотрении сверхпроводимости с точки зрения ядерно-резонансных методов. С фундаментальной точки зрения описывается возникновение Гебель-Сликтеровского пика и образование факторов когерентности, описывающих поведение энергетических уровней вблизи края сверхпроводящей щели.

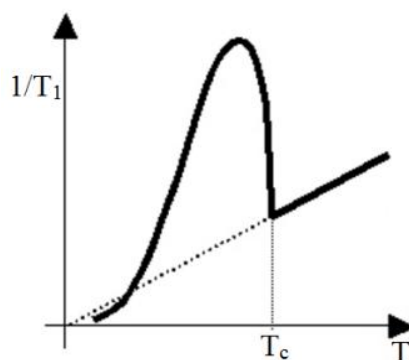


Рисунок 2. – Общий вид Гебель-Сликтеровского пика.

Найтовский сдвиг и его вклад в ЯМР-спектроскопию в зависимости от типа симметрии сверхпроводящей щели. Найтовский сдвиг определяется как:

$$K_{tot} = K_{spin} + K_{orb} = K_{cp} + K_{dip} + K_{FC} + K_{orb} \quad (1)$$

Соотношение Корринги связывает Найтовский сдвиг и время спин-решеточной релаксации. В зависимости от отношения к единице, соотношение Корринги указывает на наличие корреляций в системе:

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

В случае ферромагнитных корреляций: $\alpha > 1$, для антиферромагнитных корреляций - $\alpha < 1$. Соотношение Корринги является показателем металлического или неметаллического поведения материала в нормальном состоянии.

Стоит отметить выражения, необходимые для оценки сверхпроводниковых свойств ядерно-резонансными методами. Скорость спин-решеточной релаксации $1/T_1$ зависит от электронной плотности состояний в металле.

$$\frac{1}{T_1} \propto \int_{-\infty}^{\infty} |\rho(E, T)|^2 f(E)(1 - f(E)) dE, \quad (3)$$

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.

ЯМР-спектроскопия напрямую исследует электронную плотность состояний с помощью времени спин-решеточной релаксации и обнаруживает различные явления возникающие в результате изменения плотности.

В конце главы приводятся предшествующие исследования, в которых методами ядерно-резонансной спектроскопии были обнаружены сверхпроводящие щели s -типа в $W_3Al_{12}C$, $CaPd_2As_2$, $Ta_4Pd_3Te_{16}$. Так же обнаруживались щели d -типа $NpPd_5Al_2$, $PrFeAsO_{0.89}F_{0.11}$. Были обнаружены совокупности щелей s - и d -типа в соединении $La_{2-x}Sr_xCuO_4$.

Во **второй главе** диссертации приведено краткое теоретическое описание методики и расчетных формул эксперимента, используемого в работе.

Приводятся основные понятия и формулы метода ЯМР. Внешнее магнитное поле приводит к снятию вырождения с энергетических уровней, и для перехода с одного уровня на другой нужно приложить энергию $\Delta E = \gamma \hbar H_0$. При воздействии на систему ядер переменным высокочастотным полем, при совпадении этой частоты и Ларморовской частоты ядра будут индуцироваться переходы между энергетическими уровнями:

$$\omega = \gamma H_0 \quad (4)$$

Метод ЯМР возможен из-за несферического распределения заряда в ядре и его взаимодействия с ГЭП. В случае ЯМР энергетические уровни дважды вырождены и ядро обладает квадрупольным моментом:

$$eQ = \int \rho r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) dv, \quad (5)$$

Приведено описание импульсной последовательности, воздействующей на образец, для вывода системы из состояния термодинамического равновесия. Последовательность импульсов называемая метод спинового эха Хана состоит из импульсов $\pi/2$ и π , подаваемых через время τ , тогда в момент времени 2τ намагниченность достигнет максимума и будет регистрироваться спад индуцированного сигнала.

Третья глава описывает разработанную методику модернизации ЯМР-спектрометра Bruker MSL-300. В рамках предложенной методики спектрометр Bruker MSL-300 был обновлен с заменой устаревших аналоговых составляющих на современные цифровые комплектующие, что позволило значительно улучшить соотношение сигнал/шум получаемых спектров и привести спектрометр к современным стандартам с легким управлением и высокой ремонтпригодностью.

Методика модернизации подразумевает сохранение компонентов, которые в полной мере соответствуют требованиям, например, был сохранен синтезатор частоты Programmed Test Sources PTS-250, работающий в достаточном диапазоне от 0 до 250 МГц. В составе модернизированного спектрометра сохранился широкополосный усилитель мощности на 250 Вт, что достаточно для большей части ЯМР задач. В исходной схеме использовался предусилитель, состоящий из сменных блоков, построенных на четвертьволновой развязке, набора индуктивностей и емкостей и встречновключенных диодов, который сохраняется в процессе модернизации.

Основные изменения затрагивают элементы передающего и приемного трактов.

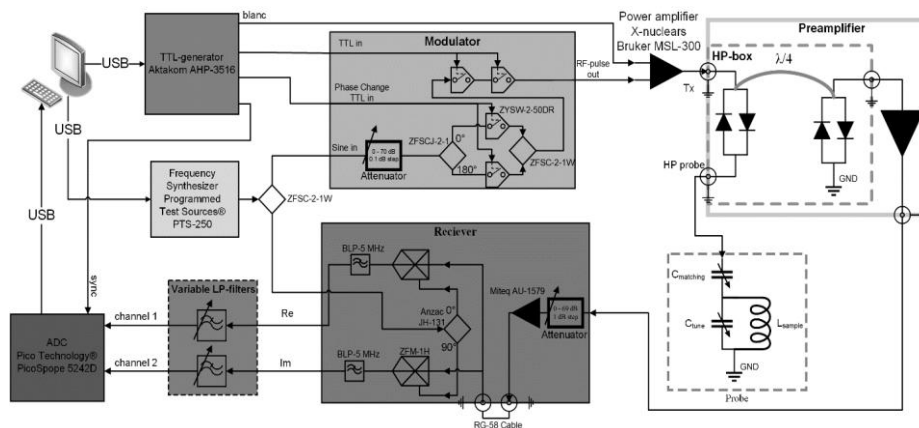


Рисунок 3 - схема модернизированного спектрометра

В модернизированной схеме TTL-импульсы генерируются с помощью Актаком АНР-3516. Модулятор собран из двух последовательно включенных TTL-переключателей Mini-

Circuits ZYSW-2-50DR. Фазовая циклизация по двум импульсным последовательностям реализована с помощью разветвителя фаз Mini-Circuits ZFSCJ-2-1.

Приемник в приемном тракте включает в схему регулируемый аттенюатор производства Mini-Circuits на входе, необходимый для снижения мощности очень интенсивных сигналов и частотные смесители Mini-Circuits ZFM-1H. Для усиления сигнала после аттенюатора применен усилитель MITEQ AU-1579.

В схеме реализована возможность исключения аналоговых преобразований и применение цифрового режима работы (например, цифровое квадратурное детектирование): усиленный сигнал после разветвителя Mini-Circuits ZFSC-2-1W поступает на частотные смесители Mini-Circuits ZFM-1H, где умножается на синус от синтезатора, прошедший через расщепитель фаз Anzac JH-131 с выходами 0° и 90° , формируя действительную (Re) и мнимую (Im) часть сигнала. Далее каждая составляющая сигнала поступает на фильтр низкой частоты Mini-Circuits BLP-5 (5 МГц). Дополнительно на выходе приёмника стоят регулируемые активные фильтры низкой частоты DL Instruments 4302. В приёмнике не используется переворот фазы на 180° , в случае использования фазовой циклизации данная операция выполняется математически после оцифровки сигнала.

Для подтверждения актуальности и целесообразности модернизации спектрометра была проведена сравнительная серия ЯКР измерений по оценке отношения сигнал/шум для модернизированного спектрометра в аналоговом и цифровом режимах работы и для оригинального спектрометра Bruker MSL-300. Для эксперимента использовались образцы Cu_2O и Cu_2O разбавленные NaCl в соотношении 1:10 и 1:20 по массе. В результате сравнения, модернизированный спектрометр показал результаты в среднем в 1,5 раза превышающие показатели для спектрометра оригинальной конструкции Bruker MSL-300.

При подготовке эксперимента автором работы был подготовлен и реализован проект ЯМР-датчика VT132H, в основе которого находится RLC-контур с двумя переменными твердотельными конденсаторами (match и tune). С целью повышения производительности и результативности измерений, для этого датчика была реализована система автоматической настройки частоты резонансного контура.



Рисунок 4 – Датчик VT132H и его составляющие части

В основе системы автоматической настройки лежит платформа Arduino Nano V3.0, которая управляет шаговыми двигателями 28BYJ-48. В свою очередь, шаговые двигатели жестко закреплены на штоках датчика. Для размещения системы на верхней части датчика изготовлена оснастка из пластика. Такая система позволила настраивать датчик удаленно и в автоматическом режиме, экономя время и расширяя временные рамки проведения измерений.

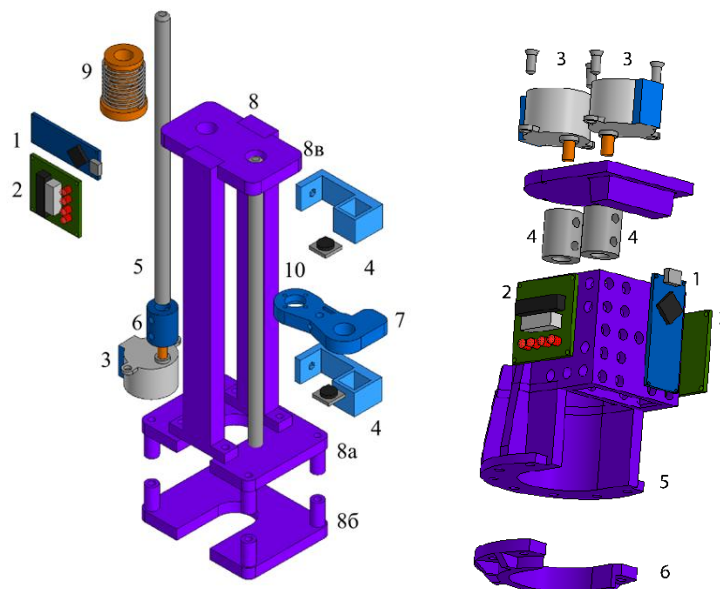


Рисунок 5 – Схема автоматических настройщиков резонансного контура датчика для схемы с одним конденсатором (слева) и двумя конденсаторами (справа).

Четвертая глава посвящена описанию и исследованию сверхпроводника $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$. Чистота образца была подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа и наличие примеси составило примерно 1 мд GaSb.

Кристаллическая структура образца – кубоктаэдрическая объемноцентрированная $I4/m$ с параметрами элементарной ячейки $a = 12,94525(6) \text{ \AA}$ и $c = 5,30905(3) \text{ \AA}$.

Элементарная ячейка $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ состоит из многогранников MoGa_{10} с расположенным по центру атомом Mo. Восемь многогранников окружают кубоктаэдр SbGa_{12} с атомом Sb в центре, таким образом, что MoGa_{10} имеет общие треугольные грани с SbGa_{12} . В такой кристаллической структуре существует четыре неэквивалентные позиции Ga, с сильно отличающимися расчетными частотами ЯКР.

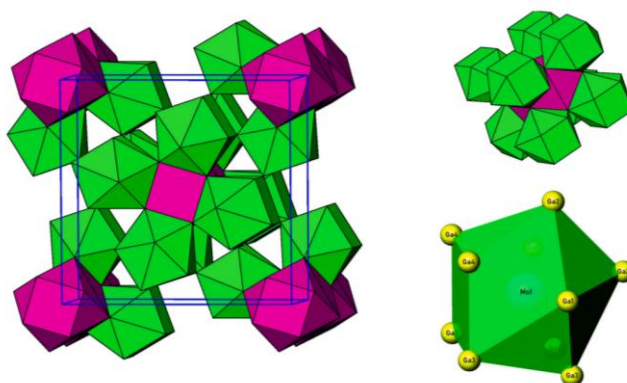


Рисунок 6 - Кристаллическая структура $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$.

По данным измерения термодинамических и транспортных свойств сверхпроводник $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ обладает объемной сверхпроводимостью II рода и критической температурой сверхпроводящего перехода 6,6 К [3].

В рамках теории БКШ α -модель для $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ $\alpha = \Delta(0)/(k_B T_C) = 1,825$ значительно превышает модель слабой электрон-фононной связи, что можно оценить как отклонение от классической модели теории БКШ.

ЯМР спектр $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ на ядрах Ga был получен при температуре 4,2 К и при постоянной частоте 50 МГц. Спектр состоит из двух групп интенсивных пиков, соответствующих изотопам ^{69}Ga и ^{71}Ga , со значениями ларморовских полей 4,87 Тл и 3,83 Тл, соответственно. Центральная часть каждой группы соответствует центральному ЯМР переходу ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) ядер со спином $I = 3/2$. Естественное содержание: ^{69}Ga – 60,4% и ^{71}Ga – 39,6%.

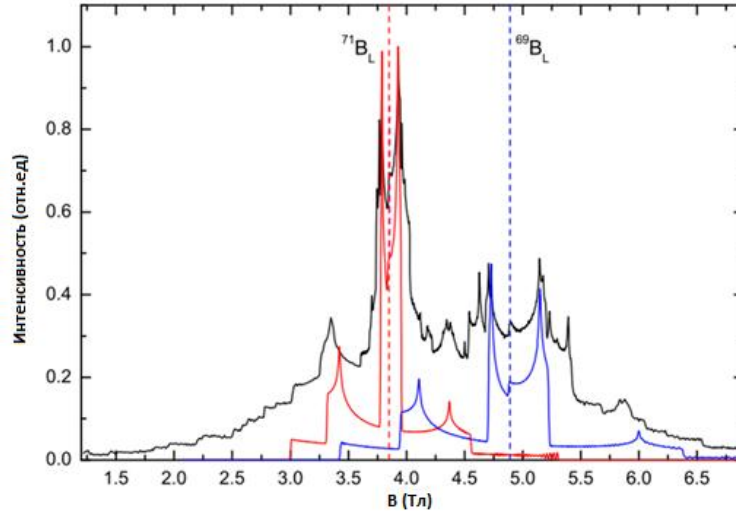


Рисунок 7 – ЯМР спектр галлия $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$

На ЯМР спектре высокого разрешения с разверткой по частоте в поле 5,50326 Тл для изотопа ^{71}Ga было проведено моделирование спектра с учетом Зеемановского и квадрупольного взаимодействия в программе SIMUL [8–10].

В соответствии с построенной моделью была получена ЯКР частота для позиции Ga2 с самым низким значением $\nu_Q = 13,95$ МГц, что соответствует экспериментальному спектру с квадрупольной постоянной $C_Q/2 = 13,93$ МГц и параметром асимметрии $\eta = 0,10$, указывающим на симметричный ГЭП для Ga2.

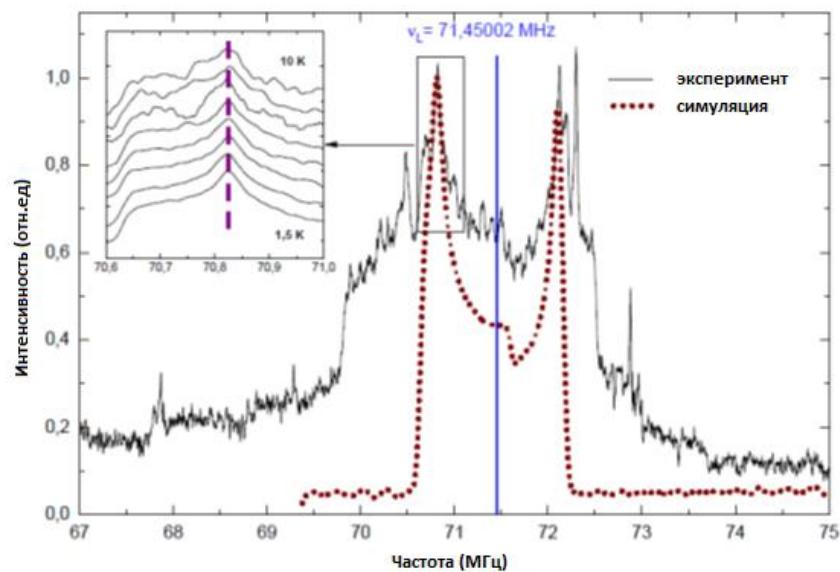


Рисунок 8 – Центральный переход изотопа ^{71}Ga

Исходя из построенной модели получено значение Найтовского сдвига $K_s = 0,251\%$. Такое значение используется для анализа скорости релаксации в соответствии с законом Корринги.

Данные, полученные в ходе ЯМР-спектроскопии, позволили получить ЯКР спектр изотопов ^{69}Ga и ^{71}Ga соединения $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ при температуре 77 К.

ЯКР спектр состоит из восьми линий, которые попарно соответствуют двум изотопам ^{69}Ga и ^{71}Ga и четырем неэквивалентным позициям Ga в структуре.

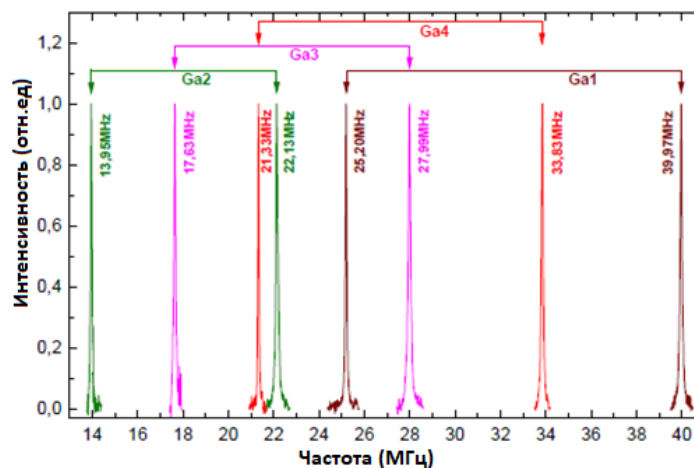


Рисунок 9 – ЯКР спектр ядер $^{69,71}\text{Ga}$

Дальнейшее повышение температуры приводит к смещению линий в область низких частот, что объясняется тепловым расширением и уменьшением решеточного вклада в ГЭП.

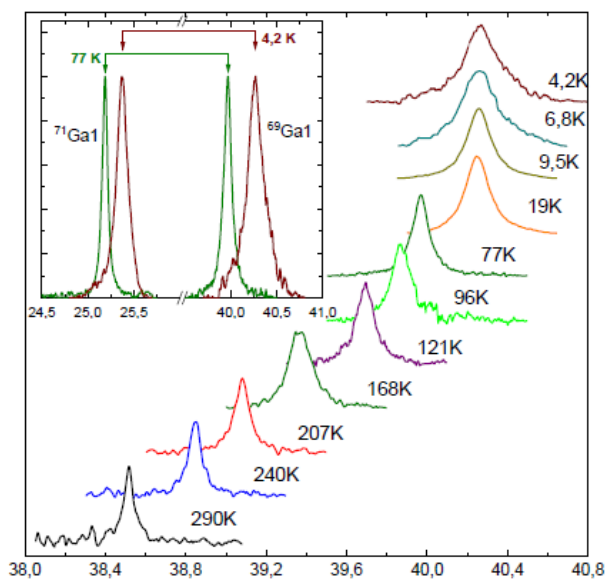


Рисунок 10 – ЯКР спектры изотопа ^{69}Ga в позиции Ga1 полученные при различных температурах.

Измерение скорости спин-решеточной релаксации $1/T_1$ проводилось в температурном диапазоне от 1,9 до 300 К. Зависимость намагниченности от времени описывается функцией с одной экспонентой, что характерно для линий ядер со спином 3/2

В нормальном состоянии, выше критической температуры скорость спин-решеточной релаксации имеет линейную зависимость и подчиняется закону Корринги $1/T_1 T = const$, что указывает на металлические свойства и основной вклад электронов проводимости в спин-решеточную релаксацию.

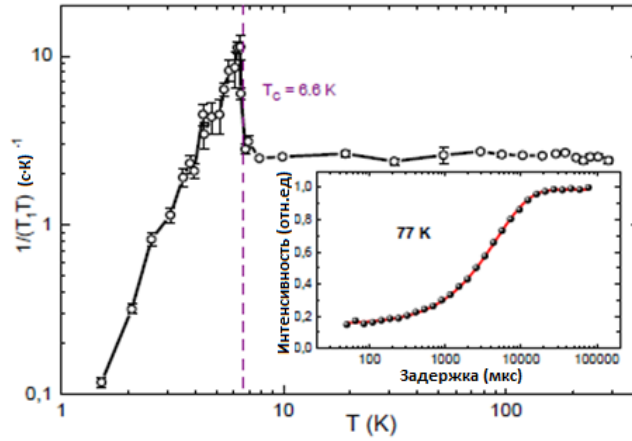


Рисунок 11 – Температурная зависимость спин-решеточной релаксации ЯКР линии ядра ^{69}GaI

Соотношение Корринги, указывающее на существование сильных корреляций в системе, $S = 0,52$, что свидетельствует о антиферромагнитных корреляциях [11].

На температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации обнаружен Гебель-Сликтеровский пик (ГС пик) ниже T_c , что указывает на s -тип симметрии спаривания электронов [7].

Зависимость для сверхпроводящей щели s -типа описывается выражением:

$$\frac{1}{T_1} \propto \int_0^\infty N^2(E) * \left[1 + \frac{\Delta^2}{E^2} \right] f(E)(1 - f(E)) dE = \int_0^\infty [N^2(E) + M^2(E)] f(E)(1 - f(E)) dE \quad (6)$$

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.

Для полного согласования экспериментальных данных и модели сверхпроводящей щели необходимо учесть вторую щель s -типа и принять во внимание наличие антиферромагнитных корреляций [12]. В таком случае модель, описывающая эксперимент, будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{1}{T_1} \propto \int_0^\infty ([aN'^2(E) + (1 - a)N''^2(E)] + [aM'^2(E) + (1 - a)M''^2(E)]) f(E)(1 - f(E)) dE \quad (7)$$

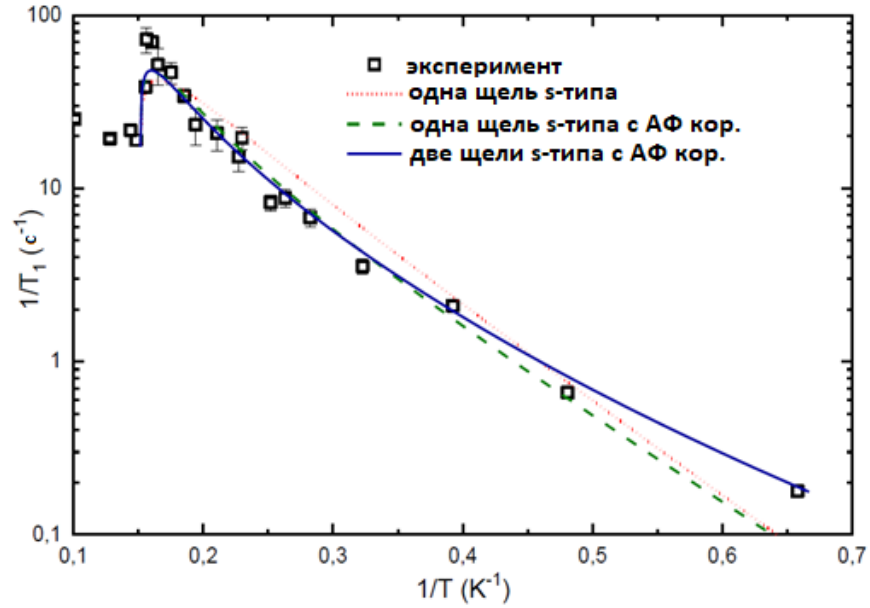


Рисунок 12 – Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации в диапазоне температур 1-10 К, и кривые для модели со сверхпроводимостью *s*-типа с одной щелью (красная пунктирная линия), с одной щелью и антиферромагнитными корреляциями (зеленая штриховая линия) и с двумя щелями и антиферромагнитными корреляциями (синяя сплошная линия).

Аппроксимация полученной зависимости с помощью выражения с двумя сверхпроводящими щелями *s*-типа максимально соответствует экспериментальным данным при значениях энергий щелей $\Delta' = 13$ К и $\Delta'' = 6$ К и относительными весами $a = 0,8$ и $b = 0,2$, соответственно. Средневзвешенное значение сверхпроводящей щели 11,6 К соответствует значению 12,045 К, полученному другим методом.

В **пятой главе** проведено исследование сверхпроводящего образца $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ синтезированного по стандартной методике из порошка молибдена, частиц ванадия и частиц галлия.

Элементарная ячейка $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ составлена из полиэдра MoGa_{10} , окруженного 6 кубоктаэдрами GaGa_{12} , в центре которых расположен атом Ga.

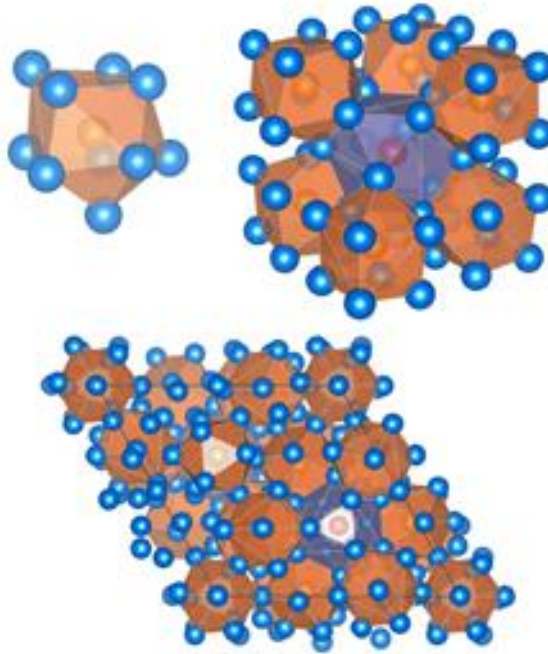


Рисунок 13 – Кристаллическая структура $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$: MoGa_{10} (оранжевый), основная составляющая часть MoGa_{10} (оранжевый) и GaGa_{12} (синий) и элементарная ячейка.

По результатам *ab initio* расчетов, в структуре $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ присутствуют две позиции Ga с низким значением ГЭП и низким значением ЯКР частоты. Позиция Ga9 расположена в центре кубоктаэдра GaGa_{12} .

По результатам измерения термодинамических и транспортных свойств определено, что соединение $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ обладает объемной сверхпроводимостью II рода и имеет критическую температуру $T_C = 9,8$ К. Кроме того, при измерении теплоемкости обнаруживается возможное отклонение от модели БКШ, где $\Delta C_P/\gamma_N T_C = 2,83$, что больше, чем предел слабой связи модели $\Delta C_P/\gamma_N T_C = 1,43$ [13].

Методом ЯМР был получен спектр соединения $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ для изотопов ^{69}Ga и ^{71}Ga в изменяющемся магнитном поле при постоянной частоте 50 МГц и температуре 4,2 К. На спектре обнаружено две группы пиков, соответствующих изотопам Ga. В каждой группе обнаруживаются интенсивные линии при приближении к ларморовским полям. Эти интенсивные линии соответствуют двум кристаллографическим позициям Ga с низким значением ГЭП (Ga6 и Ga9). Кроме того, наличие еще 7 позиций со значительно высоким значением ГЭП и ν_Q приводит к перекрытию интенсивных пиков у уширенной и сглаженной формы спектра.

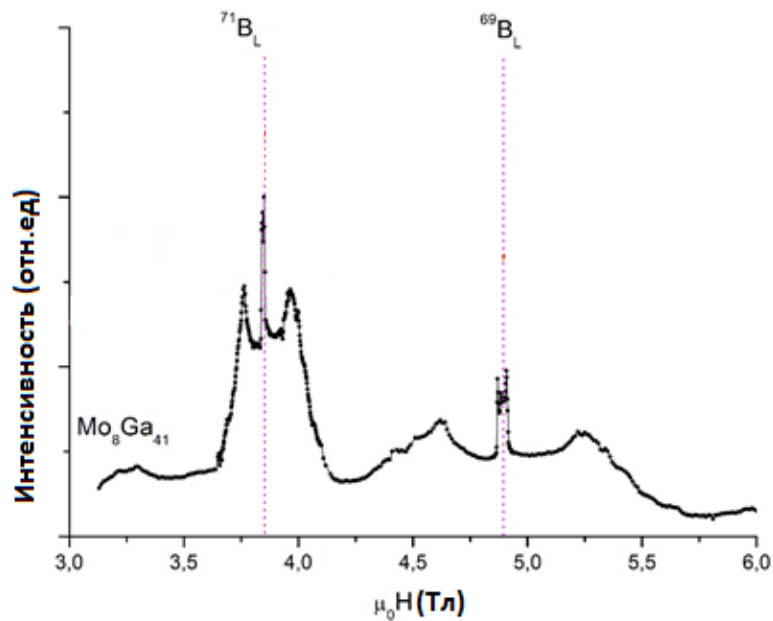


Рисунок 14 – ЯМР спектр соединения Mo_8Ga_{41}

Более детальное получение ЯМР спектра центрального перехода ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) изотопа ^{69}Ga с изменением магнитного поля при постоянной частоте 50 МГц и температуре 4,2 К, позволило получить спектр, который был промоделирован в программе SIMUL. По результатам моделирования была получена суперпозиция линий от двух позиций: узкой линии с квадрупольной частотой 5,07 МГц и широкой линии с частотой 6,65 МГц. Такая форма линии соответствует центральному переходу порошкового образца с квадрупольным уширением второго рода и параметром асимметрии $\eta = 0$.

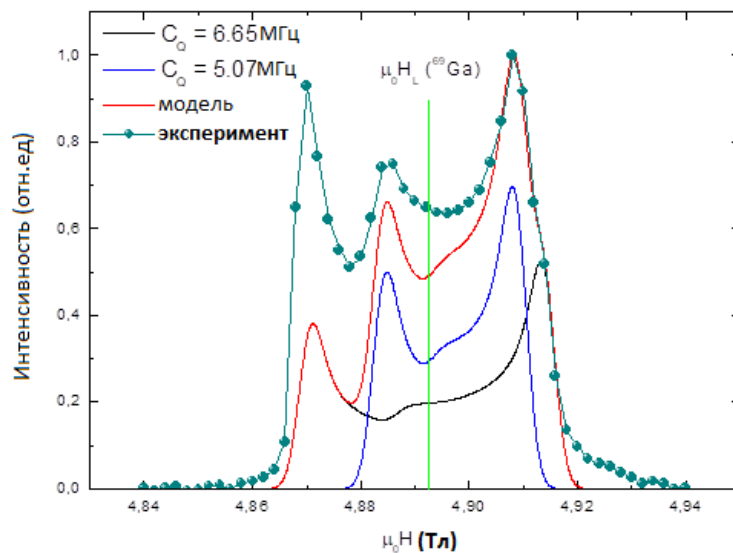


Рисунок 15 – ЯМР спектр центрального перехода ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) изотопа ^{69}Ga в кристаллографических позициях с низким ГЭП в Mo_8Ga_{41}

Методом ЯКР на спектре определяются 7 позиций Ga в структуре Mo_8Ga_{41} с высоким значением ГЭП. На спектре выделяется две группы интенсивных пиков в диапазоне от 24,58 МГц до 33,18 МГц, соответствующие 7 позициям и изотопам ^{69}Ga и ^{71}Ga . Ширины линий на полувысоте относятся как квадрупольные константы $^{69}Q/^{71}Q$, что свидетельствует о квадрупольном механизме уширения линии ЯКР.

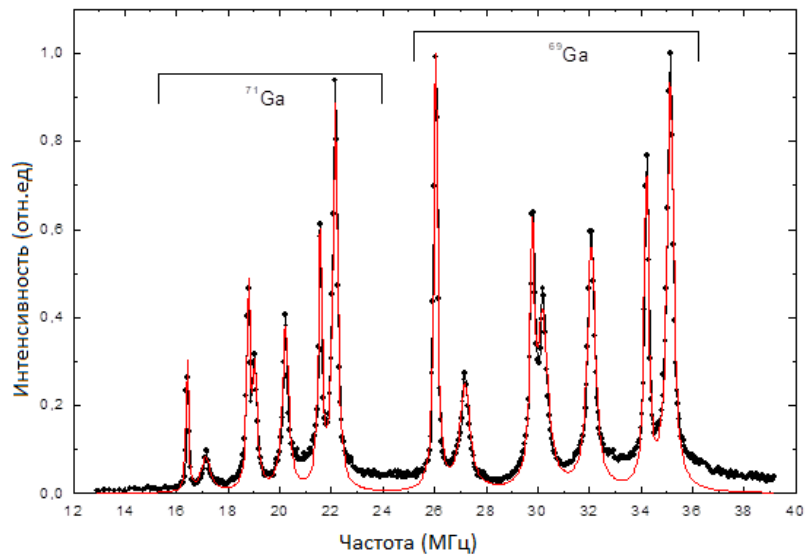


Рисунок 16 – ЯКР спектр $^{69,71}\text{Ga}$ соединения $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ при 24,5 К.

При снижении температуры ниже критической для $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ происходит резкое уменьшение отношения сигнал/шум и снижение интенсивности сигнала. Такое поведение ЯКР спектра при переходе в сверхпроводящее состояние объясняется возникновением диамагнитного эффекта при применении ВЧ-импульсов. Этот эффект объясняет, что сигнал получен от площади поверхности образца глубиной в несколько десятых нанометров. Так как в сверхпроводящем состоянии сигнал от поверхности не изменяет количество и положение пиков, то значит поверхностная фаза имеет структуру $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ с дефектами, присущими поверхности.

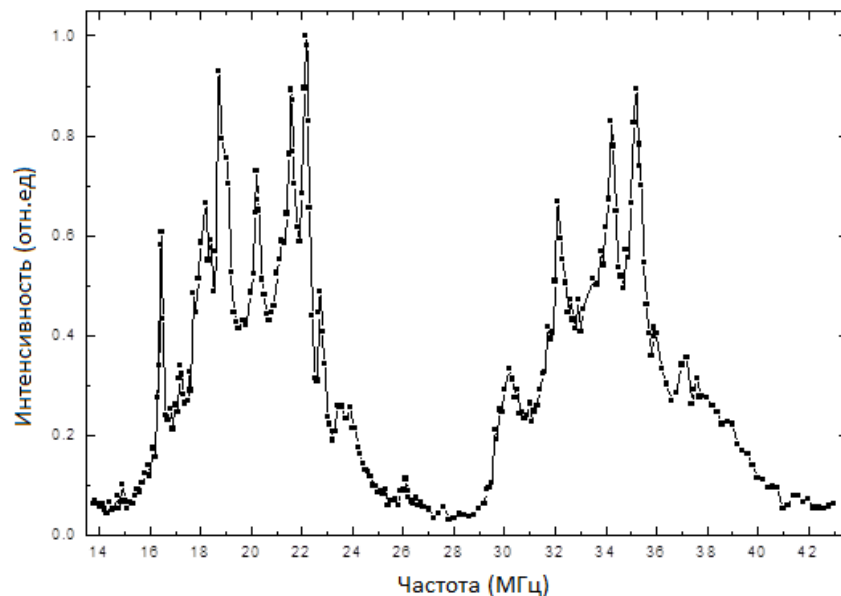


Рисунок 17 – ЯКР спектр $^{69,71}\text{Ga}$ при температуре 4,2 К.

Изучение зависимости спин-решеточной релаксации от температуры на изотопе ^{69}Ga проводилось для позиции Ga2 в диапазоне температур от 2 К до 300 К. Выше критической температуры $T_C = 9,8$ К подтверждается металлическая проводимость, что описывается законом Корринги [13]. При переходе в сверхпроводящее состояние идентифицирован четко выраженный ГС пик, указывающий на сверхпроводящую щель s -типа [14].

В координатах Аррениуса $\log(1/T_1) = f(1/T)$ обнаружены две линейные области ниже T_C в области от 8,6 К до 4,2 К и от 3,2 К до 1,9 К разделенные подъемом. При аппроксимации этих областей с помощью активационной зависимости получены значения энергии щели

38,1 К и 22,2 К соответственно. Более высокое значение энергии относится к основной объемной фазе $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ с $T_C = 9,8$ К. В таком случае характеристическое отношение теории БКШ будет $2\Delta/k_B T_C = 3,89$, что значительно превышает предел слабой связи (3,53).

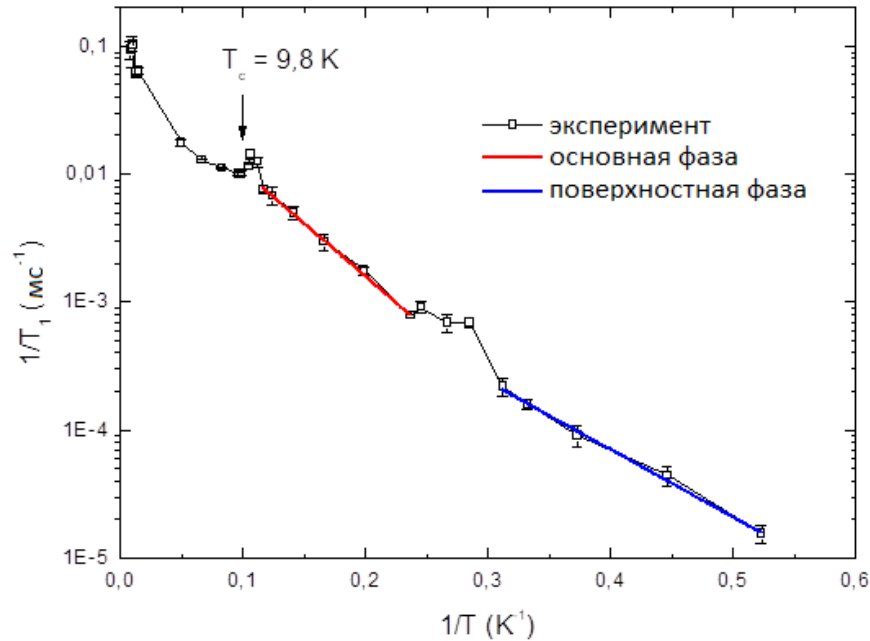


Рисунок 18 – Скорость спин-решеточной релаксации $1/T_1$ для Ga2 в $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$

По результатам μSR - $2\Delta/k_B T_C = 4,2$ [15], что так же указывает на сильную электрон-фононную связь.

Обнаружение поверхностной фазы методом ядерно-резонансной спектроскопии объясняет противоречивую информацию о многощелевой сверхпроводимости и оценивает сверхпроводимость в $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ как однощелевую s -типа с наличием поверхностной фазы.

В **заключении** приводятся основные результаты, полученные в ходе проведенной работы:

В работе проведено комплексное исследование сверхпроводников на основе кластеров галлия ядерно-резонансными методами.

На базе спектрометра Bruker MSL-300 разработана и реализована методика модернизации спектрометра Bruker MSL-300. В процессе улучшения были заменены аналоговые устаревшие блоки установки на современные цифровые компоненты, что позволило повысить качество получаемых результатов и довести оборудование до современных унифицированных стандартов. В результате переоборудования сравнительное отношение сигнал/шум для оригинального и модернизированного спектрометров отличается примерно в 1,5 раза в лучшую сторону для обновленного оборудования.

По результатам исследования соединения $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ методом ЯМР- и ЯКР-спектроскопии на ядрах Ga были получены значимые данные о структуре и электронных свойствах в нормальном и сверхпроводящем состоянии. Таким образом с помощью ЯКР-спектроскопии в соединении $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ были обнаружены 4 неэквивалентные кристаллографические позиции атомов Ga в структуре.

В результате исследования зависимости скорости спин-решеточной релаксации от температуры в соединении $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ было получено подтверждение металлического характера проводимости выше критической температуры в соответствии с законом Корринги. Коэффициент Корринги, рассчитанный для $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ указывает на существование антиферромагнитных корреляций в системе.

Ниже критической температуры обнаруживается ГС пик, определяющий сверхпроводимость *s*-типа.

В соответствии с аппроксимацией зависимости в соединении $\text{Mo}_4\text{Ga}_{20}\text{Sb}$ обнаруживается двухщелевая сверхпроводимость *s*-типа, с энергиями щелей равными 13 К и 6 К с относительными весами 0,8 и 0,2, соответственно. Средневзвешенное значение щелей 11,6 К согласуется с литературной оценкой $\Delta = 12,05$ К.

Методом ЯМР в соединении $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ подтверждаются расчетные данные существования 2 позиций Ga в структуре с низким значением ГЭП и низкой квадрупольной частотой.

С помощью ЯКР-спектроскопии обнаружены остальные 7 позиций атомов Ga в структуре $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$. Анализ температурной зависимости ЯКР линий показывает на существование поверхностной фазы, сигнал от которой регистрируется в виде возрастающего фона спектра, при переходе образца в сверхпроводящее состояние.

На зависимости спин-решеточной релаксации от температуры выше T_C в соединении $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ обнаружена линейная зависимость, описываемая законом Корринги, что указывает на металлическую проводимость, обусловленную электронами проводимости. Ниже критической температуры обнаруживается ГС пик, подтверждающий *s*-тип сверхпроводимости в $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$.

Ниже критической температуры существуют линейные участки в диапазонах температур от 8,6 К до 4,2 К и от 3,2 К до 1,9 К, разделенные подъемом, которые объясняются наличием двух фаз: основной объемной стехиометрической фазы и поверхностной сверхпроводящей фазы.

Характеристическое отношение $2\Delta/k_B T_C = 3,89$ для основной фазы $\text{Mo}_8\text{Ga}_{41}$ выше предела слабой связи модели БКШ и определяет сильную электрон-фононную связь в сверхпроводящем состоянии. 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 с поверхностной сверхпроводящей фазой.

Публикации автора по теме диссертации

A1. Zhurenko, S.V., Tkachev, A.V., **Gunbin, A.V.**, Gippius A.A.. Upgrade of a Bruker NMR Spectrometers Using a Modern Digital Base. *Instrum Exp Tech* 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 Mo₄Ga₂₀Sb 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 Mo₈Ga₄₁ 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>.

Список литературы

1. Improved thermoelectric properties in heavily doped FeGa₃. V. Ponnambalam, D.T. Morelli // *Journal of Applied Physics*. 2015. Vol. 118, № 24. P. 245101.
2. Semiconducting behaviour of RuGa₂. J. Evers, G. Oehlinger, H. Meyer // *Materials Research Bulletin*. 1984. Vol. 19, № 9. P. 1177–1180.
3. Semiconducting and superconducting Mo-Ga frameworks: Total energy and chemical bonding. V.Y. Verchenko, A.A. Tsirlin, A. V. Shevelkov // *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2021. Vol. 8, № 7. P. 1702–1709.
4. Nuclear Spin Relaxation in Normal and Superconducting Aluminum. L.C. Hebel, C.P. Slichter // *Physical Review*. 1959. Vol. 113, № 6. P. 1504–1519.
5. Nuclear magnetic resonance and relaxation in superconducting vanadium. R.J. Noer, W.D. Knight // *Reviews of Modern Physics*. 1964. Vol. 36, № 1. P. 177–185.
6. Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals. J. Koringa // *Physica*. 1950. Vol. 16, № 7–8. P. 601–610.
7. Magnetic Resonance in the Superconducting State. D.E. MacLaughlin // *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*. 1976. Vol. 31, № C. P. 1–69.
8. Electronic states of boron in superconducting MgB₂ studied by ¹¹B NMR. A.P. Gerashenko, K.N. Mikhalev, S. V. Verkhovskii, T. V. D'yachkova, et al. // *Applied Magnetic Resonance*. 2001. Vol. 21, № 2. P. 157–163.
9. Melting of the orbital order in LaMnO₃ probed by NMR. A. Trokiner, S. Verkhovskii, A. Gerashenko, Z. Volkova, et al. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2013. Vol. 87, № 12. P. 125142.
10. Reduction in the electron density of states in superconducting (formula presented) disordered by neutron irradiation: (formula presented) and (formula presented) NMR estimates. A.P. Gerashenko, K.N. Mikhalev, S. V. Verkhovskii, A.E. Karkin, et al. // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2002. Vol. 65, № 13. P. 1–4.
11. Volovik effect and Fermi-liquid behavior in the s-wave superconductor CaPd₂As₂: As ⁷⁵ NMR-NQR measurements. Q.P. Ding, P. Wiecki, V.K. Anand, N.S. Sangeetha, et al. // *Physical Review B*. 2016. Vol. 93, № 14. P. 140502.
12. Spin excitations and pairing gaps in the superconducting state of YBa₂Cu₃O_{7-δ}. H. Monien, D. Pines // *PHYSICAL REVIEW B*. Vol. 41.
13. Single-gap superconductivity in Mo₈Ga₄₁. M. Marcin, J. Kačmarčík, Z. Pribulová, M.

- Kopčík, et al. // Scientific Reports. Nature Publishing Group, 2019. Vol. 9, № 1.
14. NMR and NQR studies on transition-metal arsenide superconductors LaRu₂As₂, KCa₂Fe₄As₄F₂, and A₂Cr₃As₃. J. Luo, C. Wang, C. Wang, Z. Wang, et al. // Chinese Physics B. Institute of Physics Publishing, 2020. Vol. 29, № 6.
 15. Two-gap superconductivity in Mo₈Ga₄1 and its evolution upon vanadium substitution. V.Y. Verchenko, R. Khasanov, Z. Guguchia, A.A. Tsirlin, et al. // Physical Review B. 2017. Vol. 96, № 13. P. 134504.