

ВІДГУК
офіційного опонента про дисертацію
Сергія Володимировича САВИЧА
“ СТРУКТУРНА РЕЛАКСАЦІЯ І ВПЛИВ СТАРІННЯ НА ПРОЦЕСИ
ПЕРЕНОСУ У ВТНП-СПОЛУКАХ СИСТЕМИ 1-2-3”
на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
(спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла)

Мета дисертаційної роботи Сергія Володимировича САВИЧА – “встановлення механізмів впливу процесів структурної релаксації, що виникає в умовах прикладання екстремальних зовнішніх чинників (високої температури, гідростатичного тиску, магнітного поля) та тривалого старіння на електро- та масопереніс у монокристалічних сполуках $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$), а також фазового розшарування та здійснення динамічних фазових переходів внаслідок легування гафнієм та цирконієм керамік $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. ” (стор. 9 дисертації).

Уже формулювання мети роботи С. В. Савича свідчить про актуальність дисертаційної роботи. Фактично, у дисертаційній роботі вирішуються два принципово важливі взаємозалежні завдання сучасної фізики твердого тіла:

- встановлення фізичних закономірностей і механізмів впливу процесів структурної релаксації під дією гідростатичного тиску, високої температури, магнітного поля й тривалого старіння на електрофізичні властивості й масопереніс у системах 1-2-3: $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$);

- встановлення природи й механізмів процесів фазового розшарування й протікання динамічних фазових переходів при легуванні гафнієм та цирконієм гранулярних високотемпературних надпровідників (ВТНП) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Про актуальність дисертаційної роботи свідчить також та важлива обставина, що робота проводилася у рамках виконання держбюджетних НДР:

1. "Розробка технології отримання новітніх нанокompозитних матеріалів та комплексне дослідження їхніх функціональних характеристик". № ДР 0115U000498;
2. "Еволюція властивостей матеріалів поліфункціонального призначення під впливом екстремальних зовнішніх чинників". № ДР 0116U000827;
3. "Транспортні властивості сильно корельованих анізотропних систем". № ДР 0111U010546.

Структура дисертації С. В. Савича така. Робота складається з анотації, списку умовних позначок і скорочень, Вступу, п'яти розділів, Висновків, бібліографічного списку, що включає 142 джерела, а також Додатка А.

Анотація та Вступ написані в повній відповідності з вимогами ДАК МОНУ, що пред'являються до цих розділів кандидатських дисертацій.

Розділ 1 “Кристалічна структура, дефекти та магніторезистивні характеристики ВТНП-сполук системи 1-2-3” являє собою

класичний літературний огляд. По суті, в огляді розглядаються дві групи питань: 1) особливості кристалічної структури ВТНП типу 1-2-3, фазова діаграма ВТНП, дефекти різної розмірності у ВТНП; 2) електрофізичні властивості ВТНП (основна увага приділяється впливу магнітного поля на надлишкову провідність, одноканальної дифузії тощо). Проблема впливу легування керамік на основі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ гафнієм та цирконієм на структуру й властивості ВТНП не розглядається.

Огляд написаний досить кваліфіковано та висвітлює успіхи у дослідженні кристалічної структури й електрофізичних властивостей ВТНП за останні більш ніж 30 років. Особливістю даного розділу, та й дисертації С. В. Савича в цілому є те, що стан справ по тематиці дисертації міститься не лише в цьому розділі, але й у Розділах 3 – 5 оригінальної частини роботи.

Розділ 2 “Об’єкти дослідження та методики проведення експериментів” присвячений методичним аспектам дисертаційної роботи. Конкретно йдеться про отримання монокристалів ВТНП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (синтезу іншого монокристалічного об’єкту $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в цьому розділі не присвячено жодного слова, необхідні дані з’являються лише в Розділі 4, стор. 75), виготовлення ВТНП керамік на основі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, легованих Hf і Zr, а також про атестацію об’єктів дослідження та деякі особливості виміру їх електрофізичних властивостей. Методи обробки результатів експериментальних досліджень описані вкрай лаконічно: «При інтерполяції експериментальних даних аналітичними функціями, використовували обробку за стандартним методом найменших квадратів»

Розділ 3 “Структурна релаксація в монокристалах $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) у процесі швидкого та тривалого відпалу та одноканальна дифузія ” містить, на мою думку, найбільш значущі результати дисертаційної роботи. Дисертантові вдалося виявити помітні зміни критичної температури переходу в надпровідний стан монокристала $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в наслідок тривалого (до 17 років!!!) старіння при кімнатній температурі. Наскільки мені відомо, прецеденти подібних вимірів у світовій літературі відсутні.

Крім того, в цьому ж розділі розглянуто вплив старіння при кімнатній температурі на флуктуаційну провідність у рамках 3D-моделі Асламазова-Ларкіна. Розвинуто також уявлення про процеси одноканальної дифузії в монокристалах $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) та про вплив заміни $\text{Y} \rightarrow \text{Ho}$ на цей процес.

Розділ 4 “Структурна релаксація в монокристалі $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в процесі прикладання-зняття високого гідростатичного тиску та дифузійна коалесценція” також присвячений розгляду проблеми структурної релаксації, але при іншому виді зовнішньої дії (тиск). Йдеться про аналіз результатів вимірів температурної залежності електроопору монокристалів $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з дефіцитом кисню, що знаходяться, на мою думку, в орторомбічній ОІІ- фазі (див. нижче). Слід зазначити, що результати, які стосуються впливу кисню на

електрофізичні властивості монокристала ВТНП $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ розглядалися також у Розділі 3.

Розділ 5 “*Вплив легування гафнієм та цирконієм на магніторезистивні властивості керамічних сполук $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$* ” принципово відрізняється від попередніх Розділів 3 й 4 за характером досліджуваних зразків та методологічними аспектами досліджень. Відмінності ці полягають у наступному: об'єкти дослідження мають гранулярну (керамічну) структуру; як правило, об'єкти не є однофазними; крім вивчення явища надлишкової провідності при $T > T_c$ проведені виміри електроопору в сильних магнітних полях тощо.

На мою думку найцікавішим є виявлений дисертантом ефект немонотонного впливу вмісту домішки Hf на критичну температуру (Таблиця 5.2). Немонотонний характер носить також залежність параметрів кристалічної ґратки надпровідної фази типу 1-2-3 від вмісту домішки Hf.

Найвищої оцінки заслуговують результати вивчення впливу сильних магнітних полів на критичні струми керамічних зразків легованих домішками цирконію.

Я вимушена відзначити, що не всі цікаві й важливі результати, що наведені в Розділі 5, відображені у Висновках до дисертаційної роботи (мабуть ця обставина обумовлена тим, що результати присвячені вивченню впливу домішок цирконію на транспортні властивості ВТНП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ належним чином не захищені публікаціями; остання публікація датується 1995 р.).

На своєрідний характер архітектури дисертаційної роботи вже було вказано, але в цілому структура дисертації досить *логічна*.

Зупинюся на аналізі *новизни, достовірності і цінності* для сучасної фізики основних висновків дисертації С. В. САВИЧА (стор. 115). Висновки, так само як і розділи оригінальної частини дисертації можна умовно розділити на дві групи:

- вивчення впливу зовнішніх дій на структуру й властивості монокристалів ВТНП (Розділи 3 – 4, Висновки 1 – 4);
- вплив легування на структуру й властивості керамічних ВТНП (Розділ 5, Висновки 5 – 6).

Стиль і рівень викладу результатів у цих двох групах суттєво різняться.

1. Встановлено зміну електроопору в базисній площині оптимально допованого киснем монокристала YBaCuO , яка відбувається в процесі тривалого старіння (до 17 років) на повітрі при кімнатній температурі. У результаті старіння здійснюється розшарування зразка на фази з різними температурами переходу в нормальний стан. Ширина переходів у цих фазах значно збільшилася. Температурні залежності електричного опору зберегли металевий характер при значній зміні характеристик розсіювання, тоді як температура Дебая змінилася слабо, а поперечна довжина когерентності залишилася сталою.

Захисту даного висновку частково присвячений Розділ 3 (п. 3.1). Фактично йдеться про низку експериментально виявлених ефектів, що виникають в результаті дуже тривалого зберігання монокристалів ВТНП YBaCuO на повітрі при кімнатній температурі. *Новизну і вірогідність* цього висновку повністю підтверджують дані, представлені на Рис. 3.1 і 3.2. та Таблиця 3.1. При цьому мене дещо бентежить термін «розшарування», який, суворо кажучи, справедливий у разі просторового «розшарування». На стор. 61 дисертант пише: «...високотемпературні фази не шунтують одна одну, тобто ці фази мають макроскопічні розміри (співставимі з розмірами зразка) та розташовані послідовно». Наскільки обґрунтоване таке уявлення макроструктури об'єкта досліджень?

Цінність цього висновку з практичної точки зору полягає у тому, що дисертант негласно пропонує оригінальний шлях підвищення критичної температури монокристала ВТНП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ за рахунок перерозподілу кисню внаслідок тривалого старіння (у Табл. 3.1. фігурує значення $T_c=96.1 \text{ K}$!).

2. Показано, що прискорений транспорт іонів кисню в монокристалах $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) з різною мірою відхилення від кисневої стехіометрії на початковій стадії процесу упровадження здійснюється уздовж одновимірних скупчень нестехіометричних вакансій у режимі одноканальної дифузії (single file diffusion). Завершальний етап упровадження іонів кисню в досліджувану сполуку описується класичним механізмом дифузії іонів.

Захисту даного висновку частково присвячений Розділ 3 (п. 3.2). На користь *новизни* й *вірогідності* даного висновку свідчать наступні дві обставини:

- суть експериментів дисертанта полягала в попередньому створенні великого дефіциту кисню в монокристалах $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) шляхом високотемпературного відпалу та подальшого повторного насичення монокристалів киснем, який супроводжувався встановленням особливостей кінетики процесу насичення;
- ідейна база для встановлення природи процесу насичення киснем (одноканальна дифузія на початковому етапі, класична – на завершальному) походить від відомої роботи [98].

Безумовно, дисертантові не можна відмовити в сміливості – він переніс результати, отримані на зовсім інших об'єктах (цеолітах) та зовсім іншими методами (ЯМР) на свої об'єкти (монокристали ВТНП) і методи (резистивні виміри). Правда, цеоліти є набагато могутнішими «насосами» для кисню, ніж ВТНП.

Цінність цього висновку для фізики твердого тіла полягає в застосуванні настільки широкої аналогії.

3. Встановлено, що структурна релаксація при заміні ітрію на гольмій істотно впливає на перерозподіл заряду та ефективну взаємодію в

CuO-площинах, тим самим модифікуючи дифузійні механізми в кисневій підсистемі. При цьому відбувається істотне зміщення часових інтервалів, що відповідають механізмам одноканальної та класичної дифузії іонів кисню.

Захисту даного висновку частково присвячений Розділ 3 (п. 3.2). На мій погляд, даний висновок тісно пов'язаний з попереднім. Дисертант розвиває майже очевидну ідею щодо того, що розміри й відмінності в електронній структурі іонів Y і Ho (атом Ho має 4f-оболонку, атом Y – не має) позначаються на кінетиці дифузійних процесів. *Новизна, вірогідність і наукова цінність* цього висновку сумнівів не викликає.

4. Встановлено, що в процесі структурної релаксації, яка виникає при прикладанні зовнішнього гідростатичного тиску $P \approx 5$ кбар істотно інтенсифікується процес дифузійної коалесценції кисневих кластерів, тобто відбувається зростання їх середнього розміру.

Захисту даного висновку присвячений Розділ 4. На мою думку, найбільш інформативними для встановлення *новизни й вірогідності* даного висновку є дані, що представлені на Рис. 4.1. та 4.2 (криві переходу й результати їх диференціювання при різних сценаріях баричної обробки монокристалів $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$). Мені як опонентові здається, що підпис до Рис. 4.2. «Вплив тиску на фазовий склад монокристала $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ » сформульовано із зайвою сміливістю, оскільки судження про зміну фазового складу робляться на підставі лише зіставлення експериментальних даних з результатами попередників [80]. Використання терміну «фазовий склад» правомірне лише на підставі структурних досліджень.

Цінність цього висновку я бачу в тому, що дисертантові вдалося побудувати досить правдоподібну картину впливу напрямку змін тиску на міграцію кисню між двома надпровідними фазами, що виникають у монокристалі $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ у результаті додавання й наступного зняття зовнішнього гідростатичного тиску.

5. Показано, що надлишкова провідність $\Delta\sigma(T)$ зразків YBaCuO , легованих Hf, у широкому інтервалі температур $T_c < T < T^*$ описується експоненціальною температурною залежністю, а в разі наближення до T_c – задовільно описується в рамках теоретичної моделі Лоуренса-Доніаха. Легування керамічних зразків YBaCuO гафнієм приводить до розширення температурного інтервалу існування ПЩ-режиму, тим самим звужуючи область лінійної залежності $R(T)$.

Захисту даного висновку частково присвячений Розділ 5 (п. 5.1). Фактично цій висновок захищає результати вивчення впливу домішки Hf на надпровідність і надлишкову провідність керамічних зразків ВТНП

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Я готова погодитися з *новизною й вірогідністю* цього висновку на *якісному рівні*.

Результати, наведені в Табл. 5.1 та 5.2, внутрішньо суперечливі. Це означає, що взаємозв'язок критичної температури й параметрів кристалічної структури надпровідної фази дисертантові не вдалося встановити остаточно. Наведені в роботі дані про структурні й електрофізичні дослідження, не дають можливості кількісної оцінки результатів дослідження. Справа в тому, що практично всі дослідження, проведені на зразках, які складаються щонайменше із двох фаз (надпровідної типу 1-2-3 і якоїсь орторомбічної фази II). Дисертантові не вдалося встановити ані концентраційної залежності складу фази типу 1-2-3, ані частки цієї фази в багатофазній суміші. Зовсім не ясний внесок фази II у виявлений дисертантом ефект розширення температурного інтервалу існування ПЩ-режиму.

6. Показано, що прикладання постійного магнітного поля до зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з домішкою гафнію, на відміну від аналогічних, бездомішкових зразків, приводить до розмивання додаткового паракогерентного переходу на температурних залежностях надлишкової провідності в області резистивних переходів у нормальний стан. Це може бути наслідком впливу об'ємного пінінгу, зумовленого наявністю в структурі експериментального зразка фазових включень, що формуються при внесенні домішок гафнію. Внаслідок цього, при температурах нижче критичної $T < T_c$, відбувається пригнічення динамічного фазового переходу виду вихорова рідина – вихорова ґратка та здійснення в системі переходу виду вихорова рідина – вихорове "бреггівське" скло.

Захисту даного висновку частково присвячений Розділ 5 (п. 5.2). Фактично мова йде про вивчення магнітоопору сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з домішкою гафнію 37,5 ат.% у дуже сильних магнітних полях (до 12Т!). Відповідно до Табл. 5.1. та 5.2. у зразку присутні дві фази: надпровідна типу 1-2-3 із $T_c = 90.38 \text{ K}$ і с параметрами кристалічної ґратки $a = 3,8691 \text{ \AA}$, $b = 3,9133 \text{ \AA}$, $c = 11,647 \text{ \AA}$ та якась орторомбічна фаза II зі збільшеними параметрами кристалічної ґратки – $a = 4,1559 \text{ \AA}$, $b = 4,2524 \text{ \AA}$, $c = 12,660 \text{ \AA}$. Як відзначалося вище (під час обговорення Висновку 5), які-небудь відомості про хімічний склад і частки обох фаз у досліджуваному зразку в дисертації відсутні. Мені здається, що дисертант дещо переоцінює значущість результатів своїх рентгенографічних досліджень у встановленні ролі домішки величезної кількості гафнію у формуванні об'ємних центрів пінінгу. Я вважаю, що застосування терміну «фазові включення», при настільки високому вмісті домішкової фази, не цілком логічно. Усе вищесказане унеможливорює розгляд *новизни й вірогідності*, а також *цінності* для науки й практики Висновку 6 дисертаційної роботи на кількісному рівні. На *якісному ж рівні новизна й вірогідність* Висновку 6 сумнівів не викликає.

У мене немає зауважень, які стосуються дисертаційної роботи С. В. САВИЧА в цілому. Однак робота не позбавлена низки недоліків. Наведу лише три зауваження:

1. Нажаль, відомості про існування й властивості орторомбічної фази зі структурою ОІ в огляді повністю відсутні, хоча в оригінальній частині роботи (див. Розділи 3 і 4) наводяться факти, що свідчать про реалізацію ОІ-фази у випадку монокристалів $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ та $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Вважаю своїм обов'язком офіційного опонента нагадати, що відмінності в кристалічних структурах ОІ- і ОІІ-фаз полягають в наступному: в ОІ-фазі уздовж кристалографічних осей b утворюються ланцюжки $\dots\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}\dots$, а в ОІІ-фазі – уздовж осі b чергуються ланцюжки $\dots\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}\dots$ та $\dots\text{Cu}-\text{Вакансія}-\text{Cu}\dots$ (див., наприклад, G. Ceder et al//Phys. Rev. B.-1990.-V.41,№13-A.-P.8698; T.V. Sukhareva//FM.-1997.-V.4.-№3.-P.430). Ці відмінності істотно впливають на електрофізичні властивості ВТНП у нормальному та надпровідному станах.

2. Має місце невідповідність результатів вивчення структурних і електрофізичних властивостей у системі $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Hf}$. Очевидно, що причиною неоднофазності об'єктів дослідження є неізовалентне заміщення $\text{Hf}^{4+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$, при якому утворення безперервних твердих розчинів на основі сполук $\text{Y}(\text{Hf})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ неможливо через порушення принципу електронейтральності системи. Дисертант виписує формулу для оксиду гафнію як « Hf_2O_3 » помилково й « HfO_2 » – правильно. На сторінці 46 Сергій Володимирович пише: «Для отримання зразків з домішками у вихідну шихту додавали різну кількість вагових % HfO_2 , Hf_2O_3 ...». Правильно чи помилково дисертант робив шихтовку для одержання зразків?

3. На початку п. 2.2. (стор. 47) дисертант докладно описує недоліки магнітного методу вивчення вихрової динаміки, якій надалі в роботі не використовується (?).

Усі висловлені зауваження не носять принципового характеру, не торкаються загальної високої оцінки дисертації та не можуть вплинути на позитивне враження від отриманих у роботі нових і важливих результатів та її змісту.

Наукова значимість роботи Сергія Володимировича САВИЧА полягає у тому, що в дисертації для досягнення мети роботи успішно поєднуються три різні методологічні підходи: низькотемпературна резистометрія при $T < T_c$, дослідження надлишкової провідності при $T > T_c$, дослідження високопольового магнітоопору. Крім того, дисертант використовує різні сценарії додавання зовнішніх і внутрішніх впливів (температура, тиск, магнітне поле, легування) для забезпечення можливості ефективного вивчення релаксаційних процесів у високотемпературних надпровідниках.

Практичне значення отриманих результатів я бачу у встановленні шляхів підвищення критичних параметрів за рахунок розвитку методів температурної, баричної і магнітної обробки ВТНП.

Дисертаційна робота С. В. САВИЧА оформлена відповідно до вимог ДАК МОН України до кандидатських дисертацій і написана гарною науковою мовою. Основні результати роботи Сергія Володимировича САВИЧА опубліковані у вітчизняних та міжнародних наукових виданнях і повідомлені на ряді Міжнародних конференцій.

Автореферат відображує основний зміст і структуру дисертаційної роботи.

На основі викладеного вище вважаю, що дисертаційна робота **С. В. САВИЧА “Структурна релаксація і вплив старіння на процеси переносу у ВТНП-сполуках системи 1-2-3”** повністю відповідає паспорту спеціальності 01.04.07, фіз.-мат. науки, є завершеною науковою працею та відповідає всім вимогам, пропонуваним до кандидатських дисертацій, а саме пунктам 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів» (Постанова Кабінету міністрів України №567 від 24 липня 2013 року), а її автор Савич Сергій Володимирович заслуговує присудження вченого ступеня кандидата фізико-математичних наук за фахом 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент
старший науковий співробітник
ННЦ ХФТІ НАНУ,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник



Т.В. Сухарева



ЗАСВІДОЧУЮ
Учений секретар
ННЦ ХФТІ НАНУ

01

р.

