

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу Савича Сергія Володимировича «Структурна релаксація і вплив старіння на процеси переносу в ВТНП-сполуках системи 1-2-3», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Дисертація присвячена вивченню впливу процесів структурної релаксації, яка виникає в умовах впливу екстремальних зовнішніх чинників (високої температури, гідростатичного тиску, магнітного поля) та тривалого старіння на електро- та масопереніс в монокристалічних сполуках $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$), а також фазового розшарування та реалізації динамічних фазових переходів у легованих гафнієм та цирконієм кераміках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Дослідження проведені за допомогою вивчення температурних особливостей електричного опору та надлишкової провідності та вилучення, за допомогою сучасних модельних уявлень, інформації про зміну густини носіїв заряду та її відповідності можливим змінам кристалічної структури зразків.

Слід зазначити, що дослідження провідності ВТНП-сполук в нормальному стані є одним з основних та прямих джерел інформації про динаміку носіїв заряду, структурних та фазових станів системи. Інтерес до подібних досліджень залишається незмінно високим, оскільки вважається, що такі явища, як перехід метал-ізолятор, некогерентний електротранспорт, флуктуаційна провідність є, разом з псевдощільовим станом, ключем до розуміння природи ВТНП, яка на цей час є центральною невирішеною проблемою фізики твердого тіла. Таким чином, предмет дослідження, а також результати рецензованої дисертаційної роботи безсумнівно актуальні.

Особливо можна підкреслити, важливість отриманих результатів, що стосуються вивчення впливу старіння на властивості ВТНП-сполук в плані їх практичного застосування. Дослідження проводилися в рамках виконання держбюджетних НДР за програмами Міністерства освіти і науки України, перерахованим в дисертації, що також підкреслює актуальність розглянутих в роботі проблем.

Наукові праці за темою дисертації опубліковані в рецензованих відомих фізичних журналах та пройшли апробацію на наукових конференціях всеукраїнського та міжнародного рівня.

Оскільки предметом вивчення були температурні особливості електроопору сполук $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) в основному в нормальному (не надпровідному) стані і при цьому значна частина роботи присвячена

аналізу експериментальних даних в рамках моделей різних механізмів дифузії (одноканальна дифузія, дифузійна коалесценція) лабільних іонів кисню, відповідність роботи Савича С.В. спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла не викликає сумнівів.

Структура дисертаційної роботи стандартна. Вона складається зі вступу, п'яти розділів та списку використаної літератури.

Вступ містить обґрунтування актуальності теми дисертації, мету і завдання досліджень. Відображена новизна результатів та їх практичне значення. Містяться також потрібні відомості про творчий внесок дисертанта та апробацію праці.

Розділ 1 – огляд наявних літературних даних – в ньому відібрано то головне, що автор вважав за потрібне, з величезного потоку інформації, з яким стикаються дослідники, що працюють в цій галузі. Зокрема, надано опис кристалічної структури сполук YBaCuO з різним значенням кисневого індексу, розглянуто вплив різних видів структурних дефектів на електротранспортні властивості цих сполук. Наведено короткий огляд основних сучасних теоретичних моделей, що описують механізми формування флуктуаційної та псевдощільної аномалій в ВТНП-сполуках. Досить докладно проаналізовані роботи, присвячені механізму одноканальної дифузії. Ґрунтуючись на наявних даних, автором сформульовані проблеми, що становлять предмет досліджень, виконаних в дисертації.

Оригінальна складова праці викладена в наступних чотирьох змістовних розділах.

Розділ 2 дисертації носить, в основному, методологічний характер. У ньому розглядається технологія вирощування ВТНП-монокристалів системи 1-2-3, методика отримання монокристалічних зразків високого ступеня досконалості та зразків з різним ступенем відхилення від стехіометрії, а також легованих різними елементами, зокрема гольмієм. Описано технологію синтезу керамічних зразків сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, які були леговані гафнієм та цирконієм. Також в цьому розділі приведені схематичні описи експериментальних установок та пристроїв, що використовувалися при проведенні вимірювань, а також наведені основні метрологічні характеристики приладів і обладнання, яке використовувалося в процесі експериментальних досліджень.

У першій частині третього розділу «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» обговорюються експериментальні дані, отримані при вимірюванні температурних залежностей електроопору в ab -

площині оптимально допованого киснем монокристалу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ після тривалої витримки (6 і 17 років) на повітрі при кімнатній температурі.

Показано, що при збереженні квазіметалевого характеру залежностей, абсолютні значення питомого електроопору істотно збільшуються з часом витримки. Також спостерігається збільшення ширини переходу в нормальний стан та зміна його вигляду з монотонного на ступінчастий. Тобто має місце старіння, яке призводить до фазового розшарування зразка. При цьому, високотемпературні фази не шунтують одна одну, тобто ці фази мають макроскопічні розміри. Експериментальні дані проаналізовано в термінах розсіювання електронів на фонах і дефектах структури з урахуванням флуктуаційної провідності поблизу T_c згідно моделі Асламазова-Ларкіна. Показано, що параметри ґратки і міжатомна взаємодія при старінні змінюються несуттєво, а резистивні характеристики змінюються за рахунок розшарування зразка на фази, які мають кластерну структуру, а також за рахунок зміни електронної структури цих кластерів при старінні.

У другій частині цього розділу наведено дані щодо зміни опору в залежності від часу (від 60 до 100 годин) для монокристалів $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Re} = \text{Y}, \text{Ho}$) з різним відхиленням від стехіометрії по кисню при витримці в атмосфері повітря при кімнатній температурі.

Отримані результати показали двостадійність процесу зменшення опору з часом, яка найбільш явно проявлялася для зразків з великим дефіцитом кисню і для зразка $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Ґрунтуючись на різних моделях дифузії іонів кисню в кристалі, автором досить переконливо показано, що для монокристалічних зразків, які були слабкодоповані киснем, початкова стадія процесу релаксації контролюється механізмом саме одноканальної дифузії, який на завершальному етапі змінюється механізмом класичної дифузії іонів кисню. При цьому заміна ітрію на гольмій в цих сполуках приводить до істотного збільшення інтервалу реалізації режиму одноканальної дифузії у часі, що автор пояснює насамперед більшим іонним радіусом, що, в свою чергу, приводить до зміни взаємодії іонів кисню в CuO -площинах.

Розділ 4 «Структурна релаксація в монокристалі $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в процесі прикладання-зняття високого гідростатичного тиску і дифузійна коалесценція» присвячений аналізу експериментальних даних щодо зміни виду температурних залежностей електричного опору під дією високого гідростатичного тиску та після його зняття і розгляду можливого механізму перерозподілу лабільного кисню під дією тиску – дифузійної коалесценції.

Показано, що прикладання гідростатичного тиску приводить до загального зниження електроопору в результаті, ймовірно, збільшення густини речовини (i , відповідно, густини носіїв заряду) та до зростання T_c , яку автор пов'язує з так званим "істинним" ефектом тиску, тобто зі зміною параметрів кристалічної ґратки, електрон-фононної взаємодії, зв'язками між шарами, тощо. При цьому змінюється вид переходу в нп-стан – він стає немонотонним, і ця особливість стає більш вираженою з часом витримки під тиском. Останнє може бути пов'язано з виникненням двох фаз з різною температурою переходу в нормальний стан, викликане перерозподілом лабільного кисню ("релаксаційний" ефект). Відзначено, що величина "істинного" ефекту тиску не залежить від того, зростає тиск чи зменшується, а величина "релаксаційного" ефекту не залежить від тиску, при якому відбувається релаксація (0 або 4,8 кбар). Тому зміни T_c в дослідженому інтервалі тисків мають зворотний характер. Апроксимація температурної залежності електроопору в інтервалі T_c -300 К проведена за стандартною формулою Блоха-Грюнайзена, що враховує розсіювання носіїв заряду на фононах та дефектах, з урахуванням виникнення флуктуаційної провідності поблизу T_c (для останньої найменшу похибку дає використання 3D-моделі Асламазова-Ларкіна). Проаналізовано вплив гідростатичного тиску на параметри флуктуаційної провідності і температурної залежності електроопору в нормальному стані. Ефекти, що спостерігалися, здобувач пов'язує з можливістю перерозподілу лабільних іонів кисню в слабкодопованих ВТНП-сполуках в рамках теорії дифузійної коалесценції виділень сторонньої фази з пересиченого розчину і вплив на цей процес гідростатичного тиску. В роботі, знову ж досить переконливо, на мій погляд, показано, що гідростатичний тиск сприяє процесу коалесценції кисневих кластерів.

У першій частині розділу 5 «Вплив легування гафнієм та цирконієм на магніторезистивні властивості керамічних сполук $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ » проаналізовано фазовий склад і температурні залежності зведеного електроопору $R(T)/R_{300}$ керамічних зразків $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ з різною концентрацією домішок гафнію (0, 5, 10, 15, 20, 37,5 ат. % Hf). Встановлено, що при зниженні температури нижче деякого характерного значення T^* відбувається відхилення $R(T)/R_{300}$ від лінійної залежності, що свідчить про появу надлишкової провідності, яка, згідно з сучасними уявленнями, обумовлена переходом до псевдощільного режиму (ПЩ). У досить широкому температурному інтервалі надлишкова провідність $\Delta\sigma$ описується експоненціальною залежністю, що знаходиться в повній відповідності з літературними даними.

Встановлено, що зі збільшенням домішки гафнію відбувається розширення температурного інтервалу існування надлишкової провідності. Різке збільшення $\Delta\sigma$ поблизу T_c автор описує ступеневою залежністю, що була отримана в теоретичній моделі Лоуренса-Доніаха, яка в граничних випадках трансформується в відповідні вирази теорії Асламазова-Ларкіна для двовимірного і тривимірного режимів провідності. Визначаючи точку 2D-3D кросовера, ми маємо можливість оцінити одну з фундаментальних величин для надпровідника – довжину когерентності. В роботі встановлено збільшення довжини когерентності від $\xi_c(0) = 1,39 \text{ \AA}$ в «чистому» YBaCuO до $\xi_c(0) = 3,44 \text{ \AA}$ для зразків, легованих Hf на 37,5 ат. %.

У другій частині розділу наведені магніторезистивні характеристики керамічного зразка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, який був легований 37,5 ат. % Hf, виміряних в магнітних полях до 12 Т в широкому інтервалі температур. Показано, що прикладання магнітного поля не впливає на хід температурної залежності $R = f(T)$ при температурах, вище критичної, одночасно приводячи до значного розширення переходу в нормальний стан, в порівнянні з досить різким ($\Delta T_c \approx 1,5 \text{ К}$) переходом, який спостерігається при $H = 0$. При цьому відзначено, що є велика різниця в формі самих резистивних переходів у нормальний стан. Для бездомішкових зразків на «хвості» переходів спостерігається різке падіння опору, а в разі зразка з домішкою гафнію відбувається монотонне згладжування резистивного переходу. Останнє відбивається в фактичному зникненні піку на температурних залежностях похідної $dR(T)/dT$. Цей експериментальний факт автор обґрунтовано пов'язує з наявністю хаотичного потенціалу пінінга, обумовленого домішками гафнію, який порушує дальній порядок вихорової ґратки, тим самим пригнічуючи фазовий перехід першого роду та стимулює виникнення склоподібного стану вихорів, при цьому на резистивних переходах з'являються протяглі "хвости". Даний висновок підтверджують рентгеноструктурні дослідження зразків, що були леговані гафнієм, які показали утворення нової фази, і добре узгоджується з теоретичними роботами.

У заключній, третій частині розділу розглянуті температурні залежності густини критичного струму сполук $(1-x) \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + x\text{ZrO}_2$, де $x = 0 \div 0,475$ в інтервалі температур 4,2 К– T_c , які були виміряні імпульсним методом. Показано, що легування цирконієм або гафнієм приводить до збільшення значення критичного струму для даної температури. Починаючи з $x = 0,35$ на температурній залежності j_c в інтервалі 35-50 К існує особливість, яка проявляється в зниженні швидкості зростання критичного струму з пониженням температури. Зі збільшенням параметра x ця особливість стає більш вираженою, а для $x = 0,475$ має місце різкий

максимум при $T = 45$ К і слабка зміна $j_c(T)$ при низьких температурах. Така поведінка $j_c(T)$ пов'язується з можливою зміною механізмів пінінга магнітних вихорів для різних ділянок температур.

У дисертації Савича С.В. використаний дуже широкий спектр об'єктів дослідження різної морфології і не менш широкий набір експериментальних методів, при цьому робота дуже логічна, написана доброю науковою мовою, а отримані дані не викликають сумнівів.

Оцінюючи наукове значення і новизну дисертації, виділю наступні її результати, отримані вперше, і як на мене, важливі для просування вперед у розумінні незвичайної фізики ВТНП-купратів і мають практичне значення:

1. На першому місці стоїть виявлене фазове розшарування (старіння) оптимально допованого киснем монокристала YBaCuO , на повітрі при кімнатній температурі. Вражає як часовий інтервал експерименту (17 років), так і сам результат, адже дана система вважається досить стійкою до впливу зовнішніх чинників, в тому числі до тривалого відпалу при кімнатній температурі. Результат без сумніву має велике практичне значення.

2. Для подальшого розвитку уявлень про динаміку лабільною кисневою підсистеми в сполуках $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re = рідкоземельний елемент) і її впливу на надпровідні властивості цих речовин велике значення мають висновки про прискорений транспорті іонів кисню в монокристалах в режимі одноканальної дифузії на початковій стадії упровадження при кімнатній температурі, а також інтенсифікації процесу дифузійної коалесценції кисневих кластерів під дією високого гідростатичного тиску.

3. Результати, що були отримані при вивченні впливу домішки гафнію на магніторезистивні властивості керамічної сполуки YBaCuO в широкому інтервалі температур дозволяють оцінити ряд фундаментальних величин, таких як критична температура, довжина когерентності, величина псевдощільнини, що разом з результатами рентгеноструктурного аналізу дають важливу інформацію для розуміння таких явищ як псевдощільнинний стан і флуктуаційна провідність, які є, вірогідно, ключем до розуміння природи ВТНП. Крім цього, експериментальні дані п'ятого розділу окреслюють емпіричні шляхи підвищення технологічних характеристик ВТНП-сполук системи 1-2-3, що, безсумнівно, має велике практичне значення.

У той же час, слід зазначити, що робота не позбавлена деяких недоліків, а саме:

1. Дослідження старіння монокристалів YBaCuO проведено не повно. Безумовний інтерес мало би визначення провідних характеристик через менш короткий інтервал часу, наприклад 1 – 2 роки. Це дало би змогу отримати важливу інформацію про часову еволюцію зразків. Уявляється, що зміна

характеристик залежить не тільки від часу, але і від технології отримання вихідних монокристалів. На жаль у дисертації є обмаль інформації та порівнянь з результатами інших авторів.

2. У результатах експериментів по вивченню впливу домішки гафнію на магніторезистивні властивості кераміки $YBaCuO$ і пригнічення фазового переходу, на мій погляд, не вистачає даних щодо впливу зміни концентрації домішки на цей ефект.

3. У цьому ж розділі описуються переходи в нормальний стан у магнітному полі для чистих зразків, але не наводяться графіки залежностей, що могло б прикрасити роботу і полегшити сприйняття інформації.

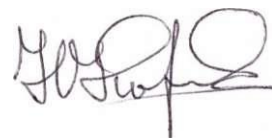
4. Рисунки 3.3 (а, б, в, г) і 3.4 (а, б, в, г) краще було б показати кожен на одному полі.

Проте зазначені недоліки та зауваження не мають вирішального значення і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Таким чином, дисертаційна робота С.В. Савича є завершеним науковим дослідженням в області фізики твердого тіла. Отримані в ній результати нові і принципово важливі для розуміння природи провідності в ВТНП-купратах. Автореферат відповідає змісту дисертації, результати якої опубліковані вчасно і в повному обсязі.

Вважаю, що дисертація «Структурна релаксація і вплив старіння на процеси переносу в ВТНП-сполуках системи 1-2-3» за своєю актуальністю, об'ємом проведених досліджень, ступенем новизни, науковим та практичним значенням одержаних результатів, відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів» (Постанова Кабінету міністрів України №567 від 24 липня 2013 року), які ставляться до кандидатських дисертацій, а її автор Савич Сергій Володимирович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Завідувач відділу транспортних
властивостей провідних і надпровідних
систем ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України,
доктор фіз.-мат. наук, професор



Ю.О. Колесніченко

