

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации Чепикова Всеволода Николаевича «Длинномерные тонкопленочные нанокompозиты $REBa_2Cu_3O_7$ ($RE=Y, Gd$) с искусственными центрами пиннинга $BaMO_3$ ($M=Sn, Zr$): синтез, структура, токонесущие свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.21 – «Химия твердого тела»

Высокотемпературная сверхпроводимость (ВТСП) была обнаружена более 30 лет назад. Перспективы этих уникальных соединений были очевидны сразу после их открытия. Тем не менее, потребовалось длительное время для того, чтобы разработать технологию производства этих материалов для практического применения. Результатом высоких технологий стало производство длинномерных гибких металлических лент, содержащих слой высокотемпературного сверхпроводника с высокой степенью текстуры, так называемых ВТСП лент 2 поколения. Такие проводники могут быть использованы на практике в электрических сетях и крупных магнитных системах. Существуют также проекты использования ВТСП 2 поколения в ускорителях, в термоядерных устройствах с магнитным или инерционным удержанием плазмы, в накопителях энергии, в плазменных двигателях космических аппаратов и т.д.

Диссертация В.Н.Чепикова посвящена разработке синтеза ленточных высокотемпературных сверхпроводников на основе иттриевых и гадолиниевых соединений, при котором в процессе осаждения вводятся примеси - центры пиннинга - в виде колонарных дефектов диаметром 5-8 нм. Проведены детальные исследования химического и фазового состава, структуры и функциональных свойств полученных образцов. Разработанные методы синтеза позволяют снизить анизотропию критического тока, присущую данным соединениям, и увеличить критический ток сверхпроводников во внешнем магнитном поле в геометрии H перпендикулярно слоям ленты.

Общеизвестно, что купратные ВТСП являются сверхпроводниками II рода, у которых в магнитных полях имеется область, называемая областью смешанного состояния до величины поля $< H_{c2}$ – второго критического магнитного поля. В настоящее время именно сверхпроводники II рода: $NbTi$, Nb_3Sn и др. при гелиевых температурах используются на практике при создании мощных магнитных соленоидов, накопителей энергии, моторов, трансформаторов и т.п.

В сверхпроводниках II рода магнитное поле проникает в сверхпроводник в виде Абрикосовских вихрей, или квантов магнитного потока. При протекании тока через сверхпроводник на систему вихрей действует сила Лоренца, которая вызывает движение вихрей к границам образца, где они исчезают. Это движение приводит к уменьшению

критического тока. Вихри закрепляются на дефектах структуры, такие дефекты являются центрами пиннинга.

В купратных ВТСП H_{c2} может достигать 100 Тл. Высокие значения критического тока реализуются в ВТСП материалах, имеющих оптимальную структуру дефектов, играющих роль центров пиннинга магнитного потока.

Важно отметить, что из-за особенностей кристаллической структуры, а именно, слоистого характера этого класса сверхпроводников, который как раз и обеспечивает высокую критическую температуру, значение критического тока (I_c) относительно направления внешнего магнитного поля является сильно анизотропным, причем минимум I_c имеет место при геометрии $H \perp ab$: поле перпендикулярно плоскости ab ленты. Именно в такой геометрии находится сверхпроводящая лента в соленоидах для создания сильных магнитных полей.

Создание сверхпроводящих проводников с высоким критическим током, работающих при температуре выше гелиевой, является приоритетной для проблемы энергосбережения. Поэтому тема диссертации является, безусловно, **актуальной**.

Диссертация состоит из Введения, 4 частей, заключения, выводов, списка литературы и трех приложений, напечатана на 134 стр. с 59 рисунками и 6 таблицами. Список литературы включает 104 наименования. Материалы диссертации опубликованы в 3 статьях в зарубежных научных журналах и доложены на 8 отечественных и международных конференциях

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы постановка задачи, цели, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В части 2 – обзоре литературы – автор описывает достижения мировой науки и технологии по созданию ВТСП с введением искусственных центров пиннинга (ИЦП), демонстрируя высокую эрудицию и хорошее знание предмета. Из обзора литературы следует, что до сих пор не было работ, где бы введение добавок осуществлялось при изготовлении длинномерных ВТСП лент. Предложены различные методы введения искусственных центров пиннинга в сверхпроводники, в частности внесение примесей и добавок в процессе синтеза или генерирование радиационных дефектов с помощью частиц высоких энергий. Радиационное воздействие требует применения реакторов или ускорителей, и пока этот метод не применяют для обработки длинномерных ВТСП 2 поколения, а эксперименты проводятся на коротких отрезках ленты или на пленках. Имеется множество работ, где ИЦП вводятся в процессе синтеза также на лабораторных образцах. Специальный параграф посвящен размерности центров пиннинга. Показано, что наиболее эффективными являются 2D центры, так называемые колонарные дефекты.

Часть 3 содержит описание использованных автором экспериментальных методов осаждения ВТСП слоев с добавками при создании многослойной ленты. Описаны установки для осаждения ВТСП пленок на основе соединения $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ методом импульсного лазерного напыления (PLD). В процессе осаждения сверхпроводящего слоя в него вносились добавки перовскитов BaSnO_3 или BaZrO_3 в количестве 6%, 12% и 18% мол. Затем на ленту наносился защитный слой серебра и проводился окислительный отжиг. Таким образом, в сверхпроводнике формировались, как показали исследования, колонарные ИЦП размером 5-10 нм.

Описана установка для синтеза сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ методом МOCVD с такими же добавками, как описано выше.

Далее синтезированные образцы детально исследовались методами рентгеновской дифракции, РЭМ и РСМА, ПЭМБР, с помощью EXAFS и XANES. Кроме того, проводились измерения транспортных критических токов при $T = 77\text{K}$ и 65K в магнитных полях 0-8 Тл. При $T = 4-77\text{K}$ критические токи определялись магнитным методом.

Хочется отметить **высокий экспериментальный уровень** как синтеза образцов, так и использованных диагностик структуры, химического, фазового анализа и функциональных параметров ВТСП лент в широком диапазоне температур и магнитных полей.

В 4 части диссертации представлены экспериментальные результаты и их обсуждение. **Наиболее важные результаты**, полученные в диссертации, следующие:

1. На установках, во многом аналогичным тем, на которых изготавливают длинномерные ленты, на основе соединения $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, методом импульсного лазерного напыления (PLD) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ методом химического осаждения из газовой фазы (МOCVD) получены образцы с искусственными центрами пиннинга в виде наноразмерных колонн. В качестве легирующих примесей использованы перовскиты BaSnO_3 и BaZrO_3 .

2. Детально изучены текстурные и микротекстурные характеристики полученных композитов. Исследования показали, что в сверхпроводящем слое образуются изолирующие включения в виде колонн диаметром 5-10 нм, расположенные перпендикулярно поверхности композитной пленки.

3. Установлено, что метод PLD позволяет выращивать эффективные центры пиннинга при больших скоростях роста до 750 нм/мин, существенно больше, чем методом МOCVD (до 100 нм/мин).

4. Впервые показано, что введение BaZrO_3 уменьшает склонность ВТСП матриц к a -ориентированному росту для обоих исследованных соединений, что открывает

возможность увеличения толщины ВТСП слоя в ленте, а значит и увеличения критического тока.

4. В оптимально синтезированных образцах достигнуто увеличение критического тока на 80% в перпендикулярном магнитном поле 4-5 Тл при температуре 4,2К.

5. Установлено, что в образцах с наноколоннами анизотропия критического тока относительно направления внешнего магнитного поля зависит от скорости нанесения пленки, температуры и от величины магнитного поля. Достигнуто максимальное уменьшение анизотропии в два раза при $T=65$ К и в поле 1 Тл.

В заключении обобщены полученные результаты и сформулированы **основные выводы**.

Замечания по диссертации

Замечания носят непринципиальный характер, они касаются в основном недостатков изложения материала и особенно иллюстраций.

В литературном обзоре автор ссылается на работу из журнала *Cryogenics* 1993г. (ссылка [23]), где приводятся данные о том, что образцы ВТСП, подвергшиеся радиационному облучению, со временем деградируют. Однако эта работа выполнена в те годы, тогда качество исходных образцов было недостаточно совершенным, поэтому не стоит этим данным доверять.

В части 3 при описании лазера, осуществляющего распыление мишени, не указана длительность лазерного импульса.

В части 4 на стр. 88-89 (рис. 4.3.8, 4.3.9, 4.3.10) приводятся результаты определения анизотропии критического тока во внешнем магнитном поле по измерению значения I_c при разных углах между направлением магнитного поля и поверхности ленты. Непонятно, почему максимальное значение критического тока имеет место при углах 10-15°, а не 0°, что соответствует параллельной геометрии ленты в магнитном поле.

В части 4 имеются иллюстрации (рис. 4.5.1, 4.5.6, 4.5.7), содержащие важнейшую информацию – итог работы автора – на очень мелких рисунках, не видно, что отложено по осям и в каких единицах.

Жаль, что автор в этом разделе не приводит кривые перехода сверхпроводника $R(T)$, из которых определяется критическая температура. Ширина перехода, которую можно получить из этой зависимости, является высоко информативной с точки зрения совершенства структуры и степени разупорядочения.

В тексте встречается научный жаргон, такой как «пиннингующая способность» или «пиннингующие включения» вместо «эффективность пиннинга» и «центры пиннинга».

Встречается незначительное количество опечаток.

Отмеченные недостатки не снижают общую высокую оценку работы как законченного исследования, выполненного на современном научном уровне. Полученные автором результаты имеют большое практическое значение.

Новизна и научная значимость полученных результатов подтверждены публикациями в авторитетных научных журналах, докладами и обсуждением на представительных международных и отечественных конференциях. Автореферат диссертации правильно и полно отражает её содержание.

Результаты диссертации представляют интерес и могут быть использованы в ведущих научных центрах страны, таких как ФИАН, ИМЕТ, ИКАН, ИФТТ, ИФП, ИОФ РАН, Институт физики металлов УрО РАН, МИСиС, НИЯУ МИФИ, НИЦ "Курчатовский институт", ВНИИНМ им. А.А.Бочвара и др.

Всё сказанное позволяет заключить, что диссертационная работа Всеволода Николаевича Чепикова «Длинномерные тонкопленочные нанокompозиты $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Gd}$) с искусственными центрами пиннинга BaMO_3 ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Zr}$): синтез, структура, токонесущие свойства» выполнена на высоком научном уровне, отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук п.п.2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова», а Всеволод Николаевич Чепиков заслуживает ученой степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.21 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент
Ведущий научный сотрудник
Отдела колебаний ФГБУН
Институт общий физики им. А.М.Прохорова РАН
доктор физико-математических наук
профессор

Г.Н.Михайлова
22.11.2017

Г.Н.Михайлова

Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН
119991 ГСП-1 Москва, ул. Вавилова, 38
Тел. +7 499 503 82 22
Факс +7 499 135 0270
E-mail: galina@kapella.gpi.ru

Подпись руки Г.Н.Михайловой заверяю
Ученый секретарь
доктор физико-математических наук



С.Н.Андреев

22.11.2017