

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу Бойка Ярослава Васильовича

”Кристалічна структура та фізичні властивості ртутновмісних надпровідних купратів у нормальному стані”, представлена до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Серед відомих класів діелектричних функціональних матеріалів особливе місце займає група складних оксидів, відмінною рисою яких є можливість шляхом цілеспрямованої модифікації хімічного складу досягти їх переходу в надпровідний стан за відносно високих температур. Ця властивість лежить в основі потенційно широкого практичного застосування цих матеріалів. Однак з часу відкриття надпровідних купратів і до сьогодні на шляху широкого їх впровадження у різних технічних галузях залишається багато невирішених проблем як технологічного, так і фундаментального характеру. Варто лише зазначити, що за три десятиліття з часу відкриття високотемпературної надпровідності у складних мідновмісних оксидах не вдалося побудувати теорії цього явища, що, безумовно, ускладнює як пошук нових сполук, так і вдосконалення технологічних режимів отримання якісних матеріалів з прогнозованими властивостями. Інтенсивні експериментальні та теоретичні дослідження цього класу сполук тривають. Зокрема, у цьому році опубліковано цікаві, на нашу думку, результати експериментальних досліджень оксидів $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (I. I. Vozovic et al., Nature **536**, 309 (2016)), які проливають світло на недостатньо вивчені властивості цих матеріалів у перелегованому режимі.

Таким чином, оптимізація процесів синтезу, мікроструктури, дослідження впливу легування на стабільність полікристалічних надпровідних купратів, створення центрів пінінгу та вивчення їх впливу на критичні параметри надпровідного стану представляють як науковий, так і практичний інтерес. Цим і визначається актуальність дисертаційної роботи. Напрями її досліджень пов'язані з низкою держбюджетних науково-дослідних робіт, виконавцем яких був дисертант.

Об'єктом досліджень дисертаційної роботи є особливо цікавий гомологічний ряд $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), адже саме член цього ряду з $n = 3$ демонструє найвищу на сьогодні температуру переходу у надпровідний стан. Оскільки всі надпровідні критичні параметри визначаються тими ж чинниками, що й базові властивості матеріалів, то цілком обґрунтованим є вибір предмету досліджень – зв'язки між складом, кристалічною структурою та фізичними властивостями високотемпературних надпровідників (ВТНП) у нормальному стані.

Дисертаційна робота написана згідно з вимогами до оформлення такого плану робіт. Основний зміст роботи викладений у вступі, п'яти розділах і висновках.

Перший розділ присвячений технології синтезу матеріалів – членів ртутного гомологічного ряду, їх рентгенофазовому та рентгеноструктурному аналізу. У ньому висвітлено відомі з наукової літератури підходи до синтезу

Hg–ВТНП, детально описано розроблені в рамках дисертаційного дослідження технологічні процеси, представлено типові результати щодо фазового складу і структурних параметрів, отриманих на основі даних рентгенівської дифракції. Результати, зокрема, кінцеві параметри аналізу Рітвельда дифрактометричних даних, переконливо доводять придатність розроблених технологічних процесів для отримання високоякісних полікристалічних матеріалів Hg–ВТНП.

У другому розділі представлено результати теоретичних досліджень особливостей розподілу надлишкових носіїв заряду та дефектності в катіонній і аніонній підсистемах ртутновмісних купратів на основі модельних підходів і комп'ютерного моделювання. Визначено атомні позиції, на яких локалізуються носії заряду, та енергії дефектів, зокрема, вакансій Hg, заміщення Hg/Cu, Hg/Pb, Hg/Re, Hg/Cd, надстехіометричного кисню у розрізі HgO – модифікації складу й легування. Проведено порівняння результатів розрахунків з експериментальними даними.

У третьому розділі наведено результати обчислень *ab initio* електронної структури ідеальних та нестехіометричних Hg–ВТНП, які, на думку дисертанта, дозволяють інтерпретувати експериментальні та теоретичні результати попередніх досліджень цих сполук. Проведено систематичний аналіз просторового розподілу електронної густини у кристалах перших чотирьох членів ртутного гомологічного ряду, з'ясовано якісні та кількісні параметри типу хімічного зв'язку та роль вершинного кисню в структурі Hg–ВТНП. Результати обчислень узгоджуються з однією із моделей формування надпровідного стану, яка ґрунтується на існуванні в купратах змішаного іонно-ковалентного типу хімічного зв'язку. Досліджено також вплив впровадження атомів Cd у Hg–ВТНП на їх зонну структуру та фізичні властивості.

У четвертому розділі описано результати досліджень магнітних властивостей Hg–ВТНП за температур, вищих від критичної. Застосовано методику, яка базується на вимірюваннях магнітної сприйнятливості за методом Фарадея та дає змогу на основі аналізу флуктуаційного діамagnetизму отримувати важливі критичні параметри досліджуваних матеріалів. Запропонована методика може слугувати засобом оперативного контролю критичних параметрів ВТНП.

П'ятий розділ присвячений дослідженню температурних залежностей термоелектрорушійної сили Hg–ВТНП у нормальному стані з метою вироблення методик інтерпретації експериментальних даних та з'ясування зв'язку між модельними зонними параметрами та хімічним складом і надпровідними властивостями матеріалів. В основі досліджень лежить модель вузької зони, з якою пов'язаний пік у густині станів в околі рівня Фермі. Запропонований підхід забезпечує добре узгодження між теоретичними залежностями та результатами вимірювань серій зразків з різними ступенями нестехіометричності.

Таким чином, на основі аналізу основного змісту дисертаційної роботи можна зробити висновок про те, що основна її мета (вдосконалення технологічних процесів синтезу полікристалічних Hg–ВТНП, визначення достовірних значень структурних і фізичних параметрів досліджуваних матеріалів – членів ртутного гомологічного ряду в нормальному стані та

виявлення зв'язку між кристалічною структурою та фізичними властивостями з використанням модельних підходів і першопринципних методів зонної теорії) досягнута завдяки успішному виконанню завдань роботи. Достовірність результатів роботи забезпечена вдалим поєднанням експериментальних і теоретичних методів досліджень, у тому числі результативною реалізацією технологічного циклу. Робота має цілісний характер; завдання та методи досліджень кожного розділу пов'язані між собою та підпорядковані основній меті дисертаційного дослідження.

Оцінюючи результати роботи, насамперед відзначимо найголовніші з них, які визначають наукову новизну та практичну значимість:

1. Вдосконалено технологічні процеси синтезу Hg–ВТНП та отримано однофазні зразки членів ртутного гомологічного ряду ВТНП $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ для $n = 1-4$. визначено структурні параметри та стехіометричні індекси досліджуваних матеріалів.
2. Досліджено роль різних типів хімічного зв'язку у формуванні фізичних властивостей Hg–ВТНП. Доведено спорідненість гомологічного ряду $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ з іншими сімействами ВТНП за типом хімічного зв'язку та особливостями розподілу носіїв заряду між структурними елементами (нееквівалентність зовнішніх і внутрішніх площин CuO_2 , переважна локалізація носіїв на $\text{O}2p$ -орбіталях).
3. На основі першопринципних самоузгоджених обчислень електронної структури вперше виконано систематичний порівняльний аналіз просторових розподілів електронної густини в кристалах членів ртутного гомологічного ряду. Доведено, що зміни в характері електронної густини у разі переходу від нижчих до вищих членів гомологічного ряду мають немонотонний характер, що корелює з відомими закономірностями у властивостях Hg–ВТНП. З'ясовано особливу роль окремих структурних елементів у формуванні надпровідного стану Hg–ВТНП.
4. Запропоновано методику оцінки основних параметрів надпровідного стану ВТНП, яка ґрунтується на вимірюваннях магнітної сприйнятливості за методом Фарадея у постійному магнітному полі.

У дисертації представлено й інші результати, але, на нашу думку, вищезазначених достатньо, щоб дати високу оцінку значимості роботи, в якій розв'язано важливу наукову проблему. Отримані автором результати за ступенем наукової новизни, актуальністю, обсягом проведених досліджень, спектром використаних методів, які забезпечують достовірність та відтворюваність даних, переконливо засвідчують високий науковий рівень дисертації. Зазначимо, що отримані у дисертаційній роботі результати, в цілому, мають вагоме практичне значення, зокрема, запропоновані вдосконалені технології синтезу можуть бути застосовані для отримання інших складних оксидів, яким притаманні складні фазові діаграми.

Результати дисертаційної роботи пройшли апробацію на численних міжнародних та вітчизняних конференціях і опубліковані в фахових виданнях "Journal of Physics: Conference Series", "Physica C", "Radiation Effects and Defects in Solids", "Condensed Matter Physics", "Low Temperature Physics", "Acta Physica Polonica A", "Журнал фізичних досліджень", "Вісник Львівського університету.

Сер. Фізична". Розроблені в рамках дисертаційного дослідження оригінальні аспекти технології оптимання Hg–ВТНП захищено патентом на винахід.

Дисертаційна робота належним чином оформлена, текст дисертації доповнюють інформативні графіки й таблиці. Автореферат повністю відображає зміст дисертаційної роботи.

Водночас слід звернути увагу на те, що дисертаційна робота не позбавлена й окремих недоліків:

1. Не цілком зрозумілим є твердження автора у підрозділі 1.2 на стор. 23 про те, що "в разі легування свинцем і кадмієм, незважаючи на кращі характеристики за стабільністю, реакційна здатність утворення Hg–ВТНП і однорідність матеріалу невисокі", при цьому читачеві пропонується впевнитися, аналізуючи рис. 1.6, із якого, на нашу думку, висновок, зокрема, про однорідність матеріалу робити неможливо.

Дисертанту у підрозділі 1.2 варто було представити температурні залежності магнітної сприйнятливості легованого кадмієм та свинцем матеріалу Hg–ВТНП і зображення структур, які отримані з використанням скануючого електронного мікроскопа-мікроаналізатора. Останнє також стосується і результатів досліджень впливу тисків, при яких проводилася таблетизація, на кількість сформованої фази (Hg, Pb)–1223.

2. Потребує обґрунтування порівняння результатів досліджень на основі модельних уявлень (розділи 2 та 5) і зонної теорії (розділ 3) з експериментальними даними з вимірювань фізичних характеристик сполук у нормальному стані. Як випливає з тексту дисертаційної роботи, для досліджень були синтезовані виключно полікристалічні матеріали, у той час як зонна теорія й описані моделі застосовні до ідеальних кристалів, навіть з такими розширеннями, як метод надгратки, віртуального кристала чи модель жорсткої зони.

3. В основі результатів четвертого розділу лежать дослідження магнітної сприйнятливості в діапазоні температур, який примикає до критичної температури. Тому виникає запитання щодо правомірності віднесення властивостей в цьому інтервалі температур до нормального стану. Адже відомо, що за таких температур суттєву роль відіграють псевдоцілинні ефекти, які, згідно з даними багатьох досліджень, пов'язані з виникненням куперівських пар.

4. Надто мало уваги приділено описам методик досліджень, причому це стосується як технології та вимірювань, так і обчислень. У роботі дуже мало інформації про експериментальне обладнання, застосовуване у процесі досліджень. В огляд літератури варто було б включити більше джерел останніх років видання. Трапляються поодинокі неточності у дисертації й авторефераті, зокрема, у підрозділі "особистий внесок здобувача" невірно вказано посилання на одноосібну статтю ([5] замість роботи [3]).

Слід відзначити, що названі недоліки носять рекомендаційний характер і не знижують загальної високої оцінки дисертаційної роботи. В цілому, дисертаційна робота Бойка Я.В. є завершеним науковим дослідженням, у якому отримані нові науково обґрунтовані експериментальні і теоретичні результати, що вирішують важливу наукову та практичну задачу сучасного матеріалознавства та фізики напівпровідників і діелектриків.

Вважаємо, що за актуальністю теми, обсягом, науковою новизною, практичною цінністю отриманих результатів і висновків дисертаційна робота Бойка Ярослава Васильовича "Кристалічна структура та фізичні властивості ртутновмісних надпровідних купратів у нормальному стані" задовольняє всім вимогам, які ставляться ДАК Міністерства освіти і науки України до кандидатських дисертацій, а її автор, Бойко Ярослав Васильович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,
доктор фіз.-мат. наук, ст. наук. співробітник,
завідувач відділу матеріалів функціональної
електроніки Інституту електронної фізики
НАН України

О.В. Гомоннай

Підпис Олександра Васильовича Гомонная засвідчую:

Вчений секретар Інституту електронної фізики
НАН України, кандидат фіз.-мат. наук,
ст. наук. співробітник

З.З. Торич

13.12.2016

