

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Черных Игоря Анатольевича
**«Многослойные эпитаксиальные структуры сверхпроводник-интерслои
для увеличения токонесущей способности сверхпроводящих лент
второго поколения»**, представленную на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика
конденсированного состояния.

Огромные успехи в области прикладной сверхпроводимости, наблюдаемые в последнее десятилетие, в большой степени обязаны прогрессу материаловедения высокотемпературных сверхпроводников и, в первую очередь, разработке и технологическому освоению ВТСП-лент первого и второго поколений. По сравнению с ВТСП-лентами 1-го поколения у лент 2-го поколения более высокий потенциал применения в связи с лучшими свойствами в магнитном поле и перспективой более низкой цены, в то время как ленты 1-го поколения, более чем наполовину состоящие из серебра, уже вплотную подошли к нижнему пределу своей цены. Ленты второго поколения, представляющие собой многослойные эпитаксиальные оксидные гетероструктуры на металлических длинномерных подложках представляют собой продукт наукоемкой технологии высочайшей сложности, которую в полной мере можно отнести к разряду нанотехнологий. Производство этих материалов в коммерческих масштабах освоено единичными компаниями в мире, благодаря чему стали реальностью сверхпроводящие кабели, токоограничители, накопители энергии, генераторы и моторы, магнитные системы для ядерной энергетики и медицины, а также много других сверхпроводниковых устройств, реализованных в виде успешных пилотных проектов. Тем не менее, физико-химические основы материаловедения высокотемпературных сверхпроводников содержат много невыясненных аспектов, от которых зависит возможность повышения токонесущей способности лент второго поколения.

Для управления функциональными свойствами пленочных материалов недостаточно знания одних лишь фундаментальных свойств их объемных аналогов, необходимо глубокое понимание реальной структуры пленок во взаимосвязи с особенностями методов получения пленок. Особенно важными являются вопросы физико-

химического взаимодействия на границах пленок и подложечных материалов, взаимовлияния тонких слоев оксидов в разнообразных планарных гетероструктурах и то, как эти явления сказываются на физических свойствах пленочных материалов и устройств. Хотя многие общие закономерности формирования свойств оксидных пленок уже известны, тем не менее еще очень далеко до полного понимания физико-химических процессов на различных стадиях получения пленок, механизмов собственно кристаллизационных процессов на подложке, не говоря уже о дефектной структуре пленок и ее температурно-временной эволюции. Предсказательная сила имеющихся на сей счет теоретических воззрений невелика и управление свойствами пленочных материалов невозможно без глубоких экспериментальных исследований с применением комплекса дифракционных и микроскопических методов исследования тонких пленок, их поверхности и электрофизических свойств.

Решению этих вопросов посвящена диссертационная работа И.А.Черных «Многослойные эпитаксиальные структуры сверхпроводник-интерслои для увеличения токонесущей способности сверхпроводящих лент второго поколения», тема которой, бесспорно, актуальна и соответствует специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Диссертация имеет достаточно традиционное построение: она состоит из введения, обзора литературы, методической части, изложения экспериментальных результатов, их обсуждения, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 136 страницах, содержит 78 рисунков, 6 таблиц, 105 литературных ссылок. Иллюстрации (графики, рисунки) и таблицы достаточно информативны, библиография, представленная в соответствии со стандартом, соответствует тематике работы, работа в целом аккуратно оформлена и написана хорошим языком.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулирована проблема падения критической плотности тока при увеличении толщины сверхпроводящих пленок, делается вывод о необходимости накопления экспериментальных результатов и их сопоставления с различными теоретическими моделями пиннинга вихрей Абрикосова, сформулированы цель и задачи исследования. Здесь же резюмированы вопросы новизны, практической значимости, методологии исследования, положения, выносимые на защиту и личный вклад автора.

В **обзоре литературы**, состоящем из пяти подразделов, рассмотрены актуальные вопросы науки и технологии ВТСП-лент второго поколения. В первом разделе рассмотрены принципиальные подходы к созданию биаксиальной текстуры в ВТСП-пленках (RABiTS, IBAD и ISD), более детально проанализированы особенности и проблемы текстурирования путем холодной деформации и высокотемпературного отжига (RABiTS). Во втором разделе рассмотрены основные методы роста эпитаксиальных пленок ВТСП, применяемые при создании лент второго поколения, выявлены основные тенденции совершенствования методов роста пленок для увеличения их производительности и повышения качества. В третьем разделе рассмотрены разнообразные гетероэпитаксиальные архитектуры, освещены особенности формирования эпитаксиальных оксидных слоев на поверхности металлических лент-подложек. В четвертом разделе рассмотрены проблемы, возникающие при увеличении толщины ВТСП-слоев, здесь же разобраны три основных модельных сценария пиннинга магнитных вихрей. В пятом разделе рассмотрены сведения о многослойных гетероструктурах, в которых слои ВТСП чередуются с промежуточными изолирующими слоями, призванными предотвратить падение критической плотности тока с ростом толщины ВТСП-слоя. Отмечена недостаточность такого рода экспериментальных данных, сделан вывод о перспективности этого подхода, намечены основные задачи по его реализации.

В **«Методической части»** кратко освещены особенности использованной установки и процесса импульсного лазерного напыления, рассмотрены примененные в работе аналитические методы и методики: дифракция быстрых электронов (RHEED), рентгеновская дифракция в различных сканированиях, сканирующая электронная микроскопия, дифракция обратноотраженных электронов (EBSD), просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, методики определения сверхпроводящих свойств – индуктивное определение критической температуры и 4-х контактное измерение критического тока по ВАХ.

Глава **«Экспериментальные результаты и их обсуждение»** состоит из 5 частей:
1. В первой части рассмотрены результаты исследования особенностей роста затравочных оксидных слоев на текстурированных подложках из сплава $Ni_{0,95}W_{0,05}$, изучено влияние параметров роста на морфологию и текстуру буферных слоев. Обсуждается обнаруженное образование террасных структур на поверхности текстурированных металлических подложек, выявлено влияние этого эффекта на текстуру затравочных слоев.

2. Во второй части исследованы критические токи пленок YBaCuO различной толщины, показано падение плотности критического тока с ростом толщины. Характер полученной зависимости подтверждает имеющиеся многочисленные литературные сведения по данному вопросу. Однако эти данные совершенно необходимы для дальнейшей экспериментальной работы (в частности для реализации идеи повышения криттока в гетероструктурах), поскольку сами величины критического тока в сильнейшей степени зависят от используемых режимов получения пленок, текстуры и морфологии подложек.
3. В третьей части экспериментальные результаты проанализированы и сопоставлены с имеющимися моделями пиннинга магнитных флюксоидов, в результате чего сделано заключение о том, что в полученных пленках действует механизм слабого коллективного торможения вихрей атмосферой точечных центров пиннинга.
4. В четвертой части выявлены наиболее значимые факторы, обуславливающие падение критической плотности тока с ростом толщины пленок ВТСП. В частности, показано что в верхней части слоев ВТСП накапливаются морфологические и текстурные нарушения (неправильно ориентированные микрорекристаллиты ВТСП-фазы, микропоры), препятствующие протеканию тока сверхпроводимости.
5. В пятой части реализована основная идея диссертационной работы: получены эпитаксиальные гетероструктуры с несколькими слоями ВТСП, разделенными слоями диэлектриков (SrTiO_3 и CeO_2) и выполнено исследование их токонесущей способности.

В целом, содержание этой главы убеждает в том, что автором получен ряд важных результатов, которые позволяют более детально и правильно представить себе процессы роста и особенности структуры получаемых оксидных буферных слоев и ВТСП-пленок.

К наиболее важным результатам рассматриваемой работы, по мнению оппонента следует отнести следующее:

1. Демонстрация изменения рельефа поверхности текстурированных подложек RABiTS с образованием террасных структур и его влияние на текстуру затравочного слоя. Этот результат является новым и важным с точки зрения дальнейшего совершенствования получения ВТСП-лент второго поколения в рамках технологического подхода RABiTS.
2. Реализация идеи эпитаксиальных гетероструктур ВТСП-интерслои, подтверждение возможности увеличения сечения сверхпроводимости без уменьшения критической плотности тока. Важно также указание на то, что толщина индивидуальных слоев ВТСП в этих многослойных гетероструктурах не должна превышать 200-250 нм.

Обоснованность и достоверность результатов гарантируются их внутренней непротиворечивостью, соответствием физическим законам и известным закономерностям роста тонких пленок, а также тем, что они были получены с применением широкого спектра современных методов исследования : рентгеновской дифракции в различных геометриях (фазовый и текстурный анализ, измерение параметров решетки), дифракции электронов высокой энергии, дифракции Кикучи, просвечивающей электронной микроскопии поперечных сечений гетероструктур, атомно-силовой микроскопии, измерение сверхпроводящих характеристик индукционным и 4-хконтактным методами. Это перечисление свидетельствует о том, что автор работы – разносторонний исследователь, способный к постановке комплексного эксперимента, характерного для современной физики конденсированного состояния и материаловедения.

Практическая ценность работы. Апробированный подход к получению толстых сверхпроводящих слоев $YBaCuO$, содержащих разделяющие диэлектрические интерслои, может найти непосредственное применение в бурно развивающейся в настоящее время технологии сверхпроводников второго поколения – длинномерных лент на металлических подложках. Значение этого результата не ограничивается рамками технологии RABiTS и лазерного метода получения пленок ВТСП: в равной мере этот результат приложим и к другим технологическим подходам создания биаксиальной текстуры (в частности, IBAD) и к другим методам получения пленок ВТСП, в частности MOCVD.

При анализе текста диссертации и автореферата возникли следующие **замечания**:

1. Описание экспериментальных методик излишне лаконично. В нем, в частности, отсутствуют такие важные детали как:
 - сведения о термической предыстории металлических подложек RABiTS и подготовке их поверхности. Их текстурирующий отжиг обычно выполняют при 1000-1050°C, при этом, казалось бы, должна восстановиться равновесная структура поверхности. Тем не менее автор наблюдает образование террасных структур при гораздо более низкой температуре, причины этого противоречия не обсуждаются;
 - процедура травления мостиков: была ли она химической (какие травители, концентрации, времена?), лазерной или ионной. Это существенно, поскольку в заключительном разделе сообщается о трудностях измерения многослойных гетероструктур именно в связи с неудовлетворительными результатами травления.

Не указано, на каком токе, переменном или постоянном, выполнялись измерения ВАХ;

- при измерении температуры поверхности пленки пирометром не указывается его тип (многомодовый или одномодовый). Это принципиально, поскольку не дает возможности понять, происходил ли при этом автоматический учет изменения отражательной способности поверхности роста пленки при ее утолщении или нет;

- в описании методики импульсного лазерного осаждения пленок не указана частота следования лазерных импульсов, направленных на подложку, тогда как это – важнейший параметр, определяющий зачастую текстуру, кристалличность и даже фазовый состав пленок;

- в описании результатов измерений токонесущей способности отсутствуют указания значений температуры и магнитной индукции, при которых эти измерения были произведены. Это можно отнести к недостаткам оформления, хотя в работе по сверхпроводимости такие указания необходимы.

2. Обсуждение некоторых результатов приведено без достаточного внимания к кинетическому аспекту роста пленок. Так, изменение текстуры пленок Y_2O_3 (появление ориентации (111) и вариантных разворотов в плоскости подложки) при понижении температуры подложки интерпретируется автором лишь в связи с несовершенствами подложки. По мнению оппонента, эти результаты дают повод задуматься о безусловно важной роли кинетического фактора – соотношения потока вещества, поступающего на подложку, и потока поверхностной диффузии частиц в процессе роста оксида на поверхности подложки.
3. Обсуждение результатов по осаждению пленок CeO_2 не учитывает факта изменения кислородной стехиометрии этого вещества при высокой температуре и низком давлении кислорода. С этим связано сильное изменение КТР и, как следствие, склонность пленок к растрескиванию и нарушению адгезии к подложке, отмеченное автором. Возможно, что именно поэтому в таблицах 3 и 4 приведены два различных значения КРТ CeO_2 , однако это не пояснено.

Указанные замечания не оказывают существенного влияния на положительную оценку общего уровня научной и практической значимости работы. Это позволяет заключить, что диссертационная работа Черных И.А. представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, в котором предложено и экспериментально

апробировано решение задачи повышения токонесущей способности ВТСП-слоев путем их утолщения без снижения критической плотности тока, что имеет важное значение для развития научных представлений в области физики сверхпроводящих материалов и их технологии. Диссертационная работа «Многослойные эпитаксиальные структуры сверхпроводник-интерслои для увеличения токонесущей способности сверхпроводящих лент второго поколения» соответствует паспорту специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» и полностью отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в соответствии с п. п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Черных И.А., безусловно, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент,

Доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, заведующий лабораторией химии координационных соединений


А.Р. Кауль

02.02.2016

Сведения о месте работы оппонента:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 73

Московский государственный университет

имени М.В. Ломоносова, химический факультет

Телефон: +7-903-018-48-06

Электронная почта: arkaul@mail.ru

Подпись официального оппонента д.х.н. А.Р.Кауля заверяю.

Декан химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, академик РАН, профессор



Лунин В.В.