

УТВЕРЖДАЮ

Исполняющий обязанности проректора
по научной работе
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»
199034, Санкт-Петербург,
Университетская наб., дом 7/9
Минусинцев Сергей Владимирович

сентября 2018



ОТЗЫВ ведущей организации

на диссертационную работу Черепановой Любови Александровны
«КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($R =$
 Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Lu) В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 80 – 300 К»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.04 - физическая химия

Диссертационная работа Черепановой Любови Александровны представляет собой комплексное научное исследование в области физической химии функциональных материалов, направленное на получение новых знаний о структуре и свойствах высокотемпературных сверхпроводников. Являясь фундаментальным исследованием, работа имеет и важные прикладные результаты.

Актуальность работы. Сверхпроводящие материалы нашли своё практическое применение во многих отраслях техники. Оптимизация состава и условий синтеза этих материалов в виде керамики и плёнок является актуальной научной и технической задачей. Столь же важной является задача обеспечения стабильности сверхпроводящих изделий. Рассмотрение именно этих вопросов в диссертационной работе Л.А. Черепановой определяет ее актуальность.

В диссертационной работе Л.А. Черепановой решены следующие конкретные задачи: синтезирован и охарактеризован ряд образцов ВТСП материалов типа R-123 с замещением катионов Y на катионы РЗЭ и Са и варьированием содержания кислорода, исследована температурная зависимость параметров кристаллической структуры, определены коэффициенты теплового расширения, температура перехода в сверхпроводящее состояние, величина критического тока.

Работа выполнена на современной приборной базе с использованием комплекса физико-химических методов исследования, включающих рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, сканирующую и просвечивающую микроскопию, РФЭС анализ, магнетометрический метод. Для расчетов кристаллической структуры использовался метод Ритвельда, электронной структуры – метод функционала плотности.

Диссертационная работа по содержанию и структуре соответствует научно-квалификационной работе на соискание учёной степени кандидата наук. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, изложена на 144 страницах машинописного текста, включая 13 таблиц, 70 рисунков и библиографический список, содержащий 159 литературных источников.

К наиболее научно значимым и новым результатам относятся:

1. Найденная взаимосвязь поведения межатомных расстояний в медь-кислородных структурных фрагментах и изменения электронной структуры вблизи уровня Фермию
2. Данные о коэффициентах теплового расширения в зависимости от катионного состава и содержания кислорода в сверхпроводящих купратах $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$. Хотя полное понимание причин аномального поведения параметров структуры и коэффициентов теплового расширения не достигнуто, полученные данные могут быть в дальнейшем полезны для понимания электрон-фононного взаимодействия в сверхпроводящих купратах и других подобных соединениях.
3. Установлено влияние катионного замещения иттрия на кальций на кристаллическую структуру и микроструктуру материала, а также на сверхпроводящие свойства, такие как критический ток и критическая температура.
4. Четкая демонстрация того, что введение кальция более 5 мол.% приводит к появлению дополнительных фаз, имеющих важное значение для обеспечения стабильности ВТСП-материала, и являющихся, фактически, коррозионными протекторами, не снижающими функциональные свойства материала.
5. Информация о природе химических реакций, протекающих при формировании ВТСП и термодинамических свойствах участвующих фаз.

6. Результаты систематического исследования процесса деградации сверхпроводящих купратов на воздухе, востребованные при выборе способов защиты сверхпроводящих материалов и изделий из них.

Степень достоверности результатов, изложенных в диссертации, определяется тем, что работа выполнена на современном научном и методическом уровне.

Практическая значимость результатов диссертационной работы обусловлена тем, что в ходе изучения коэффициентов теплового расширения материалов на основе R(Ca)-123 предложены составы, имеющие низкий и, что самое главное, постоянный коэффициент теплового расширения в широком температурном интервале, включающем рабочий интервал сверхпроводящих изделий. Данные по механизму деградации на воздухе и способу защиты от него посредством введения добавок, формирующих коррозионные протекторы, могут быть использованы при производстве сверхпроводящих изделий.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в Московском, Санкт-Петербургском, Воронежском государственных университетах, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (Новосибирск), Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (Санкт-Петербург), Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва), Институте металлургии и Институте химии твердого тела УО РАН (Екатеренбург), а также в других научных организациях и предприятиях, работы которых связаны с исследованиями природы электрон-решётчного взаимодействия и задачами синтеза сверхпроводящих материалов.

По тексту работы возникают некоторые вопросы и замечания:

1. Автором использовано представление зависимости коэффициентов теплового расширения от содержания кальция и кислорода в виде карты с изолиниями (рисунок 4 в автореферате и рисунок 3.9 в диссертации). Это достаточно остроумное решение, однако шаг изолиний непостоянен, что затрудняет восприятие общей картины.

2. Неясна предыстория образцов, подвергнутых электронно-микроскопическому анализу в процессе деградации. На картах распределения элементов не показана картина распределения иттрия (рис. 3.21 в диссертации). Поскольку именно итрий замещается кальцием, то его распределение наиболее интересно.

3. В работе заявлено о неоднородности распределения кальция, но результаты РФЭС показывают, что распределение иттрия и бария столь же неоднородно (рис. 3.25). Сходство РФЭС-спектров иттрия и бария на поверхности керамики и в её объёме и отличие этих состояний от данных для монокристалла говорит о том, что основные

загрязнения и негомогенность сконцентрированы на границах зёрен. Осталась неясна роль этих неоднородностей в химической устойчивости материала при реакции с водой.

4. В основных результатах раздела 3 (стр. 88) содержатся выводы о возможном благотворном влиянии неоднородностей на величину критического тока. В то же время, авторы не обнаружили изменения критического тока для образцов с кальцием и без его добавки.

5. Присутствует некоторая путаница с образцами, подвергнутыми деградации. Так, таблица 3.5 в диссертации создаёт иллюзию, что образец № 4 в отличие от всех остальных, вообще не взаимодействует с водой, и только несколькими страницами позже обнаруживается, что этот образец и не подвергали такой деградации.

6. В тексте автореферата и диссертации встречаются опечатки, в ряде случаев отсутствуют обозначения на рисунках.

Приведенные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы, которая является оригинальным научным исследованием, выполненным на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. В работе содержится решение задач, имеющих существенное значение для развития физической химии функциональных материалов.

Тематика работы соответствует паспорту специальности «02.00.04 - физическая химия» в части п. 1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ» и п. 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации. По материалам диссертации опубликовано 14 научных работ, из них 6 статей в журналах из перечня ВАК РФ.

Таким образом, диссертационная работа Л.А. Черепановой «Кристаллическая структура и свойства высокотемпературных сверхпроводников $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($R = Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Lu$) в интервале температур 80 – 300 К» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, в которой решаются задачи, связанные с получением новых знаний о структуре и свойствах высокотемпературных проводников, имеющие важное значение для развития физической химии функциональных материалов. Работа по своей актуальности, научному уровню, объёму выполненных исследований, новизне результатов и их значимости для фундаментальной науки и практики отвечает требованиям пп. 9,10 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на

соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Черепанова Любовь Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия.

Отзыв подготовлен д.х.н., профессором И.А. Зверевой.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры химической термодинамики и кинетики ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» 4 сентября 2018 года, протокол № 91.08/13-04-6.



Тойкка Александр Матвеевич,
доктор химических наук (специальность – 02.00.04 – физическая химия),
профессор по кафедре химической термодинамики и кинетики,
профессор, заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики
Санкт-Петербургского государственного университета.

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»

199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7/9

Тел. (812)-4284052. e-mail: a.toikka@spbu.ru

