

Prof. Andrzej Kołodziejczyk
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Kraków

Kraków, 09.09.2015

Recenzja pracy doktorskiej
Mgr Valeriyego Bezussy
pt *Wpływ domieszek metali przejściowych na własności stanu*
normalnego i nadprzewodzącego nadprzewodników
wysokotemperaturowych

Praca liczy 90 stron i podzielona jest na: *Wstęp*, liczący 4 strony, rozdział 1-szy p.t. *Przegląd literatury*, liczący 10 stron, rozdział 2-gi p.t. *Technologia próbek i metody pomiarowe*, liczący 14 stron, rozdział 3-ci p.t. *Wpływ domieszki Ni na własności $La_{1,85}Sr_{0,15}Cu_{1-y}Ni_yO_4$* , liczący 22 strony, rozdział 4-ty p.t. *Wpływ domieszek Co, Ni, Cu na własności monokryształów $FeTe_{0,65}Se_{0,35}$* , liczący 31 stron oraz 2-stronicowe *Podsumowanie i wnioski*. Podane na następnych stronach 91-100 *Spis podpisów 46-ciu rysunków (!?) i Spis 4-ech Tablic są, moim zdaniem, niepotrzebne i „sztucznie” zwiększają objętość pracy.* Literaturę przedmiotu, zawierającą aż 151 pozycji podano na stronach 101-115. Następnie zamieszczono spis 11-tu publikacji z udziałem doktoranta z lat 2006-2015. Są to: 2-ie prace opublikowane w PRB z roku 2011 na temat $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ i z roku 2015 dotycząca nadprzewodnika Fe-Se, jedna z *Philosophical Magazine* z 2015 roku oraz 6 prac w *Acta Physica Polonica* z lat 2010-2014 jako wynik udziału Doktoranta w kilku Krajowych Konferencjach Nadprzewodnictwa w latach 2010 -2014. Na stronach 118-121 podano *Spis aż 38 prezentacji konferencyjnych z udziałem Doktoranta.* Nie podano kto je prezentował, ustnie czy na plakatach. Zawiera on 7 prezentacji na konferencjach na Ukrainie do 2006 roku, 25 różnych prezentacji [8-14,16,18-21,22-26,29,31-37] m.in. na naszych tradycyjnych konferencjach na temat nadprzewodnictwa w Ostrowie Wielkopolskim w 2009 roku , Kazimierzu Dolnym w 2011 i Zakopanem w 2013. Podano także 6 prezentacji na konferencjach zagranicą:

ICSM 2014 Antalya Turcja, Paesum Włochy 2000, Oregon USA 2012, APS Meeting USA 2013 i 2015, Gordon Conference USA 2015. Nie podano, który z współautorów prezentował te prace zagranicą. Powyższe prace świadczą o już dużym dorobku naukowym Doktoranta uzyskanym do tej pory.

We *Wstępie* sformułowano zakres i cel pracy. W pierwszej części pracy, (rozdział 3), celem było zrozumienie wpływu domieszkowania niklem nadprzewodnika $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ (LS15SCNO) w porównaniu do domieszkowania cynkiem. To drugie domieszkowanie efektywnie niszczy „integralność płaszczyzn” CuO_2 odpowiedzialnych za nadprzewodnictwo, co zbadano prawdopodobnie we wcześniejszym doktoracie z tej grupy, promotora pomocniczego tego doktoratu dr-a Malinowskiego. W drugiej części pracy, (rozdział 4), pt *Wpływ domieszek Co, Ni, Cu na własności monokryształów $\text{FeTe}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$* , badano mniej przebadane domieszkowane monokryształy chalkogenidków $\text{FeTe}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$. Jak stwierdza Autor, spośród 18 pierwiastków, które próbowano podstawić w miejsce Fe tylko z Co, Ni i Cu udało się wytworzyć czyste fazowo związki. Tak więc cel tej pracy zawiera dwa, ciągle wymagające badań, problemy z zakresu wysokotemperaturowego nadprzewodnictwa.

Rozdział 1-szy przedstawia 10-cio stronicowy przegląd literatury dotyczącej obu przedmiotowych rodzin nadprzewodników na podstawie 151 prac wymienionych w *Bibliografii*. Omówiono właściwości podstawowe, wpływ domieszkowania na występowanie pseudo-przerwy oraz relację pomiędzy otwieraniem się pseudo-przerwy w stanie normalnym miedzanów a przerwą nadprzewodzącą m.in. na podstawie starszej pracy T.Timusk i B.Statt [37] z 1999 roku. Stwierdzono, że ...” ta relacja jest dotychczas niezrozumiała.” (7-my wiersz od dołu na str 7). W świetle późniejszych prac tak zdecydowane stwierdzenie nie jest słuszne; (zobacz np. pracę Suchitra L. et al, *Normal-state nodal electronic structure in underdoped high- T_c copper oxides*, *Nature* **511** (2014) 61-64).

W rozdziale 2-gim na 7.5 stronach opisano przygotowanie próbek, w szczególności: 1) polikrystalicznych ceramicznych próbek (LS15SCNO) metodą spiekania, 2) cienkich warstw LS15SCNO metodą ablacji laserowej oraz 3) monokryształów $\text{FeTe}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ domieszkowanych Co, Ni i Cu także metodą ablacji laserowej. Opisano też krótko metody badań: pomiary rentgenowskie (EDX, XRD), pomiary grubości warstw, pomiary magnetyczne przy użyciu SQUID-u oraz oporu, magneto-oporu i efektu Halle'a przy pomocy układu PPMS.

W rozdziale 3-cim opisano wyniki badań nadprzewodnika miedziowo-niklowego LS15SCNO o szerokim zakresie podstawień niklu ($0 \leq y \leq 1$). W pierwszej części tego rozdziału przedstawiono wyniki pomiarów oporności właściwej $\rho(T)$ i statycznej podatności magnetycznej $\chi(T)$ w funkcji temperatury dla próbek polikrystalicznych. W drugiej części opisano wyniki badań rentgenowskich i transportowych cienkich warstw (CW) $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ o różnej grubości i jakości powierzchni dla niewielkiego zakresu domieszkowania niklem ($0 \leq y \leq 0.09$). Wyniki te podsumowano w formie diagramu fazowego ujawniającego ciekawą korelację właściwości magnetycznych i transportowych (rys. 3.14) oraz pokazującego, że nadprzewodnictwo zanika dla koncentracji domieszki dwa razy mniejszej niż zanik pseudo-przerwy. Pokazano zanik nadprzewodnictwa zarówno w próbkach litych jak i warstwach poniżej $y \cong 0.04$ oraz szybszy zanik temperatury przejścia do stanu nadprzewodzącego T_c w funkcji podstawiania niklu w pomiarach oporności $\rho(T)$ w porównaniu do pomiarów podatności $\chi(T)$. Z pomiarów podatności pokazano, że domieszkowanie Ni mocno obniża temperaturę otwierania się pseudo- przerwy T^* dla $y \geq 0.05$ oraz wprowadza do związku moment magnetyczny $0.7 \mu_B/\text{jon Ni}$ dla $y \leq 0.07$, który gwałtownie wzrasta do $1.6\mu_B / \text{jon Ni}$ dla wyższych koncentracji Ni. Z faktu, że niszczenie pseudo-przerwy zachodzi w pobliżu przejścia metal-izolator wyciągnięto ciekawy wniosek, iż związane jest ono ze wzrostem koncentracji wysoko-spinowej domieszki Ni ze spinem $S=1$. Z faktu, że nadprzewodnictwo w porównaniu do pseudo-przerwy zanika dla dwukrotnie mniejszej koncentracji domieszki Ni wyciągnięto wniosek, iż oba zjawiska, (typy porządku), nie są ze sobą powiązane, a nadprzewodnictwo jest znacznie „czulsze” na momenty spinowe wprowadzane do płaszczyzn CuO niż oddziaływania odpowiedzialne za pseudo-przerwę.

W rozdziale 4-tym przedstawiono wyniki badań oporu, magnetooporu i efektu Halle'a monokryształów chalcogenków $\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{Te}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) dla $0 \leq y \leq 0.21$. Na początku opisano charakterystykę tych monokryształów przy pomocy dyfrakcji promieniowania X (XRD), EDX i pomiarów podatności. Następnie opisano pomiary oporności i magnetooporu oraz efektu Halle'a. Pokazano, że podstawowe wielkości charakteryzujące stan normalny i nadprzewodzący takie jak : górne pole krytyczne (str 62, § 4.2.2), temperatura przejścia T_c (rysunek 4.7) czy niskotemperaturowy wzrost oporności i współczynnika Halle'a (rys. 4.12) zależą od

jakości monokryształów, a głównie od szybkości krystalizacji. Na podkreślenie zasługuje fakt przeprowadzenia, po raz pierwszy w tej pracy doktorskiej, badań wpływu podstawień metali przejściowych Co, Ni i Cu za żelazo dla dwóch rodzajów monokryształów chalcogenków $Fe_{1-y}M_yTe_{0.65}Se_{0.35}$: wolnochłodzonych (SC) i szybkochłodzonych (FC). Różniły się one wymiarami i zawartością wtrąceń fazy nienadprzewodzącej $Fe_7(SeTe)_8$ wskutek różnej szybkości wzrostu, (paragraf 2.1.3). Pokazano, że ewolucja właściwości stanu normalnego i nadprzewodzącego wywołana takim samym domieszkowaniem jest inna dla Co w porównaniu do Ni. Analizę danych efektu Halle'a na stronach 77- 82 przeprowadzono za pomocą modelu dwupasmowego przedstawionego w monografii CM Hurd [147].

W szczególności, dla przypadku kryształów szybkochłodzonych FC wyciągnięto następujące wnioski:

- a) Z faktu zmiany znaku współczynnika Halle'a z dodatniego na ujemny w niskich temperaturach dla dużych zawartości domieszki kobaltu $y_0(\text{Co}) \sim 0.135$ i niklu $y_0(\text{Ni}) \sim 0.056$ wyciągnięto ważny wniosek, iż w wyniku podstawień dziurowe kieszenie powierzchni Fermiego kurczą się a kieszenie elektronowe powiększają się wskutek domieszkowania elektronów do pasm.
- b) Z faktu, że znak stałej Halle'a pozostaje dodatni w wysokich temperaturach, wyciągnięto wniosek, iż wraz z domieszkowaniem kieszenie dziurowe nie znikają całkowicie lecz zachodzi lokalizacja dziur wraz z obniżaniem temperatury.
- c) Z badań kryształów FC domieszkowanych Co i Ni wyciągnięto trzeci bardzo ciekawy wniosek, iż domieszka Co obniża temperaturę krytyczną głównie wskutek dodawania elektronów do pasma, a w przypadku Ni dodatkowym efektem niszczącym nadprzewodnictwo jest lokalizacja elektronów szczególnie dla mniejszej zawartości tej domieszki.
- d) Czwarty ciekawy wniosek dotyczy powiększenia kieszeni elektronowych w niskich temperaturach dla dużych zawartości domieszki Ni i Co, który wyciągnięto na podstawie obserwacji braku przejścia metal- izolator i wyraźnego obniżenia oporności właściwej.

Dodatkowo, z badań kryształów wolno-chłodzonych SC wywnioskowano, że:

- a) niskotemperaturowy wzrost oporności i współczynnika Halle'a oraz niższa temperatura krytyczna w stosunku do kryształów FC i mniejsza zawartość fazy nadprzewodzącej wynikająca z pomiarów podatności magnetycznej, moga być

związane z niekoherentnym rozpraszaniem nośników na fluktuacjach magnetycznych i obecnością nienadprzewodzących wtrąceń heksagonalnej fazy $\text{Fe}_7(\text{TeSe})_8$.

Zbadano także anizotropię górnego pola krytycznego H_{c2} , (raczej B_{c2}), w badanych monokryształach. Z nachylenia górnego pola krytycznego przy T_c i na podstawie relacji WHH Werthamera-Helfanda-Hohenberga (4.1) oszacowano górne pola krytyczne B_{c2} wzdłuż i prostopadle do osi c kryształu. Z teorii Ginzburga-Landaua- Abrikosova- Gorkova (GLAG) wyznaczono zasięgi koherencji wzdłuż odpowiednich osi krystalograficznych ξ_{ab} i ξ_c (Tabela 4.3). Współczynnik anizotropii γ jest mniejszy dla próbek FC niż SC i porównywalny do innych nadprzewodników z żelazem i mocno mniejszy niż w miedzianach. Domieszkowanie spowodowało obniżenie B_{c2} oraz wzrost długości koherencji Ginzburga- Landaua $\xi(0)$ co związane ze zmianą położenia potencjału chemicznego. Tak więc, dla badanych monokryształów zmierzono ważne zależności i wyznaczono kilka ważnych mikroskopowych wielkości charakteryzujących stan nadprzewodzący co w znacznym stopniu wzbogaciło naszą wiedzę dotyczącą badanych materiałów.

W rozdziale końcowym pt *Podsumowanie i wnioski*, Doktorant zebrał najważniejsze wnioski. Zgromadzony materiał doświadczalny jest bardzo bogaty. Jego jakościowe i ilościowe opracowanie na podstawie dostępnych modeli teoretycznych jest oryginalnym osiągnięciem tej pracy.

Praca doktorska napisana jest jasnym i precyzyjnym językiem i nie zawiera istotnych usterek redakcyjnych.

Pracę tę oceniam jako bardzo dobrą i jeśli w takim samym stopniu będę mógł ocenić jej publiczną obronę to ze względu na ilość i jakość zgromadzonego materiału badawczego oraz opublikowanie uzyskanych wyników w bardzo dobrych czasopiśmie (m.in. 2-ie prace w *Phys.Rev.B* z 2011 i 2015 roku i jedna w *Phil. Magaz.*, z 2015 r.) zamierzam wnioskować o jej wyróżnienie.

Stwierdzam, że praca spełnia ustawowe wymogi i wnioskuję o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Prof. Dr hab. Andrzej Kołodziejczyk

