



Mens agitāt molem

Zakład Teorii Fazy Skondensowanej UMCS
Condensed Matter Theory Department

ul. Radziszewskiego 10

20 031 Lublin, POLAND

<http://kft.umcs.lublin.pl/ztfś> fax: (+48 (0)81) 537 61 90

Prof. dr hab. Karol Izidor Wysokiński tel.(081)5376236 e.mail: karol@tytan.umcs.lublin.pl

Lublin 6 września 2015 r.

Opinia na temat pracy doktorskiej pt.

„*Wpływ domieszek metali przejściowych na własności stanu normalnego i nadprzewodzącego nadprzewodników wysokotemperaturowych*”,

autor **Valeriy Bezusyy**

Oceniana rozprawa doktorska została wykonana w Zespole Fizyki Materiałów Silnie Skorelowanych Instytutu Fizyki PAN. Promotorem pracy jest pani prof. Marta Cieplak, natomiast dr Artur Malinowski pełni rolę promotora pomocniczego. Praca liczy 121 stron tekstu. Składa się ze wstępu czterech rozdziałów i zakończenia. Zawiera spis 151 pozycji literatury oraz spis publikacji i prezentacji konferencyjnych.

Tematyka pracy to badanie wpływu domieszkowania na właściwości dwu różnych nadprzewodników należących do dwu ważnych klas nadprzewodników wysokotemperaturowych. Pierwszy to nadprzewodnik $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ domieszkowany niklem ($\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$) będący przedstawicielem wysokotemperaturowych nadprzewodzących tlenków miedzi. Drugi to $\text{FeTe}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ reprezentujący jedną z dwu rodzin nadprzewodników żelazowych, od pewnego czasu też nazywanych wysokotemperaturowymi, gdyż temperatura przemiany niektórych materiałów tej rodziny przekracza 50K.

Od paru już dekad wiadomo, że kontrolowane wprowadzanie domieszek do nadprzewodników i badanie zmian ich właściwości pozwala na uzyskanie cennych informacji o symetrii parametru porządku. Wiadomo też, że interpretacja wyników nie jest nigdy jednoznaczna, bo domieszki wprowadzają nośniki (to można kontrolować), modyfikują stany elektronowe otoczenia (to jest trudne nie tylko do kontroli eksperymentalnej ale i analizy teoretycznej), wprowadzają ciśnienie chemiczne, a przede wszystkim są źródłem nieporządku w układzie. W nadprzewodnikach wielopasmowych, czyli takich w których szereg pasm z otoczenia poziomu Fermiego odgrywa porównywalną rolę, analiza wyników doświadczeń jest szczególnie złożona. Autor rozprawy i oboje Państwo promotorzy doskonale zdają sobie sprawę z tych trudności. W rezultacie wielokrotnie sugerowane są różne możliwe interpretacje wyników przeprowadzonych doświadczeń.

Pan Bezusyy jest współautorem 11 publikacji, z których 2 ukazały się w Phys. Rev. B, 1 w Phil. Mag., 6 w Acta Physica Polonica, jedna w czasopiśmie albo innym wydawnictwie rosyjskim oraz jedna w High Pressure Physics and Technics (Ukraine). W czterech pracach jest on pierwszym autorem, a w pozostałych jego nazwisko widnieje na dalszych miejscach. Zgodnie z przedstawionym spisem prezentacji, wyniki badań doktoranta były przedstawiane 38 razy, w tym m.in. na APS March Meeting w San Antonio w Texasie w postaci prezentacji ustnej. Szkoda, że w spisie nie zaznaczono, kto prezentował wyniki badań. Ta uwaga sprowa-

dza się do zarzutu o małej precyzji spisu prezentacji konferencyjnych. Stanowi ona jednak dobry pretekst do stwierdzenia, że praca napisana jest bardzo starannie, znakomitą polszczyzną i w zasadzie nie zawiera błędów językowych. Jest też bez zarzutu pod względem redakcyjnym. Wiedząc, że autor jest obcokrajowcem jestem pełen uznania dla jego wysiłku, ale też sądzę, że jest w tym duża zasługa promotorów.

Dokładna (lub nawet drobiazgowo) lektura pracy pod względem językowym zaowocowała znalezieniem kilku potknięć. I tak na str. 13 jest „prowadziliby” a powinno być „**pro-wadziliby**”, na str. 31 znalazłem wyrazy „pod czas”, gdy powinno być pojedyncze słowo „**podczas**”, na str. 79 czytamy „zawartość Ni pomnożona została o czynnik 2” a powinno być „pomnożona **przez** czynnik 2”, a na str. 89 jest „wywołanych przez tą samą domieszkę” podczas, gdy powinno być „przez **tę** samą domieszkę”. Na str. 90 znajduje się stwierdzenie „dwie fazy nie są ściśle ze sobą związane”, a powinno być „**ściśle**”. Z uwag redakcyjnych mam tylko dwie. Na str. 37 brak jest odnośnika do rysunku. Druga uwaga związana jest z oznaczeniami rysunków. Autor oznacza cztero-panelowe rysunki literami a), b), c) i d) ale niejednako. Niektóre panele oznaczane są w wierszach, inne w kolumnach. Nie ma w tym nic nagannego, ale podkreślam ten fakt, bo to chyba jedyny element, który utrudniał mi czytanie i rozumienie opisu wyników. Wspominam o powyższych potknięciach z obowiązku recenzenta i dla podkreślenia jak świetnie jest ta praca napisana.

Przejdę teraz do omówienia treści pracy i oceny jej istotnych fragmentów. Przedstawię też uwagi jakie nasuwają się czytelnikowi w trakcie lektury doktoratu. W pierwszym rozdziale pracy zatytułowanym „Przegląd literaturowy” omówiono podstawowe właściwości dwu klas badanych nadprzewodników. W obu przypadkach, po omówieniu struktury krystalograficznej, diagramu fazowego i widma energetycznego nośników oraz symetrii parametru porządku skupiono się na opisie znanych z literatury badań domieszkowanych materiałów.

Zgodnie z tytułem w drugim rozdziale pracy omówiono technologię przygotowania próbek i stosowane metody pomiarowe. W pracy wykorzystywano próbki $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ oraz cienkie warstwy tego samego materiału. Materiał polikrystaliczny uzyskiwano metodą reakcji w fazie stałej, a próbki cienkowarstwowe metodą ablacji laserowej. Jeśli dobrze zrozumiałem to chalkogenki żelaza o składzie $\text{FeTe}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$ domieszkowane kobaltem, niklem i miedzią były otrzymane w postaci monokryształów hodowanych metodą Bridgmana przez dr Gawryluka. W tym przypadku odróżniano kryształy uzyskane metodą szybkiego (FC) i powolnego (SC) schładzania. Patrząc na słabej jakości powierzchnię zastanawiam się czy te pierwsze, tzn. szybkochłodzone są jeszcze monokryształami czy są to próbki polikrystaliczne i jak wielkie są kryształy? Jak je odróżnić, lub ogólniej: czy te dwa stany są odróżnialne stosowanymi w pracy metodami?

Stosowane w pracy metody pomiarowe to z jednej strony metody charakteryzacji krystalograficznej (stałe sieci), chemicznej (skład chemiczny) i geometrycznej (grubość cienkich warstw). Z drugiej, to pomiary właściwości transportowych. Obejmują one wyznaczenie oporności elektrycznej bez pola magnetycznego. W obecności pola magnetycznego autor mierzy obie składowe tensora tzn. magnetoopór i oporność Halla. Mierzył także podatność magnetyczną. Z treści rozdziału zdaje się wynikać, że wszystkie pomiary wielkości transportowych zostały wykonane przez doktoranta.

Lektura pierwszych rozdziałów pracy nasuwa mi pytanie, na które nie znajduję odpowiedzi w doktoracie. Dlaczego wybrano nadprzewodniki o takich właśnie składach? Koncentracja strontu $x=0.15$ w pierwszym z badanych nadprzewodników leży w pobliżu $x=0.125$, gdzie występuje uporządkowanie wstęgowe i pojawiają się inne osobliwości obserwowane w tym materiale. Podobnie wydaje się, że dodatek 0.35 selenu do chalkogenku FeTe też prowadzi do osobliwości, co widać wyraźnie na diagramie fazowym na rys. 1.5. Przejawia się to w

postaci braku punktów pomiarowych dla tej koncentracji i istotnych różnic pomiędzy T_c^p i T_c^x ? Symbole T_c^p i T_c^x oznaczają temperatury przemiany nadprzewodzącej wyznaczone odpowiednio ze zmian oporu elektrycznego i z podatności magnetycznej.

Oryginalne wyniki uzyskane przez doktoranta opisane są w trzecim i czwartym rozdziale pracy. Rozdział trzeci zatytułowany „*Wpływ domieszki Ni na własności $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$* ” opisuje wyniki autora uzyskane dla pierwszego z badanych nadprzewodników. Badano materiał lity i w postaci cienkich warstw o grubości ok. 109 nm. Ta grubość została wybrana jako optymalna ze względu na właściwości krystalograficzne, a w szczególności brak naprężeń. Najważniejsze, moim zdaniem, wyniki tej części doktoratu zostały przedstawione w postaci diagramu fazowego na płaszczyźnie koncentracja niklu y i temperatura T . Pokazuje on, że nadprzewodnictwo znika dla $y=0.4$. Osobliwości różnych parametrów interpretowane jako pseudoprzerwa w widmie energetycznym zanikają dla koncentracji $y=0.07$. Dla koncentracji niklu większych niż 0.07 analiza temperaturowej zależności przewodnictwa elektrycznego wskazuje, że materiał przechodzi w stan izolatora.

Interpretacja wyników pomiarów wpływu domieszki Ni na właściwości nadprzewodnika $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ prowadzona jest w duchu prac z lat dziewięćdziesiątych. W ostatnim czasie, rok może dwa (pomijam tu propozycje grupy z Rzymu m.in. prof. Marco Grilli i inni, jakie pojawiły się wiele lat temu), ukazało się szereg prac doświadczalnych sugerujących obecność w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych z miedzią fazy typu fali gęstości ładunku (CDW) i jej współzawodnictwa z nadprzewodnictwem. Autor pomija te wyniki milczeniem. Ciekaw jestem na ile interpretacja zamieszczona w tej pracy mogłaby zostać wzbogacona albo musiałaby być zmieniona po dopuszczeniu możliwości istnienia fazy CDW? Czy któreś z wyników autora sugerują taką możliwość? Chętnie podyskutuję na ten temat podczas publicznej obrony.

Rozdział czwarty doktoratu przedstawia w zgodzie z jego tytułem „*Wpływ domieszek Co, Ni, Cu na własności monokrystalów $FeTe_{0.65}Se_{0.35}$* ”. Tutaj granica demarkacyjna dyskusji właściwości materiałów związana jest ze wspomnianą już wcześniej szybkością ich schładzania w procesie produkcji. Przypomnijmy, że Autor używa oznaczeń FC dla próbek szybko chłodzonych i SC dla próbek powoli chłodzonych. Ich właściwości transportowe przedstawione na rysunkach 4.3 i 4.4 wydają się zupełnie różne. O ile niedomieszkowane próbki FC pokazują metaliczny charakter zależności oporności (w płaszczyźnie ab) od temperatury oraz zanik współczynnika Halla R_H w niskich temperaturach, o tyle próbki SC mają izolatorowy (półprzewodnikowy) przebieg oporności w funkcji temperatury w fazie normalnej skorelowany ze wzrostem R_H do najniższych badanych temperatur. Zaobserwowano tylko ilościowe różnice magnetycznych właściwości próbek FC i SC. Podobnie jak w przypadku nadprzewodnika miedziowego uzyskane wyniki dla próbek niedomieszkowanych są porównywalne do tych znanych z literatury.

Zdaniem autora domieszkowanie miedzią daje niepowtarzalne i zatem niekontrolowane wyniki i w rezultacie zrezygnowano z tej domieszki ograniczając się do domieszkowania kobaltem i niklem. Interesującym wynikiem jest obserwacja zaniku T_c wraz z koncentracją Co i Ni. Niezależnie od szybkości schładzania próbek domieszkowanie Ni znacznie szybciej niszczy nadprzewodnictwo niż domieszkowanie Co. W przypadku Ni jest to ok. 3%, a w przypadku Co około 12%. Omawiając wyniki przedstawione na rysunku 4.7 autor stwierdza, że „szybkość zaniku T_c dla próbek” SC jest większa niż dla próbek FC. Sądzę, że błędy pomiarowe są zbyt duże aby wyciągać tak precyzyjne wnioski. Dla (niewprawnego) oka recenzenta brak jest istotnych różnic w niszczeniu nadprzewodnictwa przez Ni w obu rodzajach próbek.

Niezależnie od wspomnianych wcześniej kłopotów w uzyskiwaniu próbek materiału domieszkowanego miedzią, wynik z rysunku 4.7 pokazujący, że zanik T_c spowodowany tą domieszką jest podobnie szybki jak przy domieszkowaniu Ni zasługuje chyba na większą uwagę. Może on oznaczać, że nie rozpraszanie magnetyczne (takiego oczekiwałam dla domieszki Ni), ale potencjałowe (to powinno być istotne w przypadku Cu) odgrywa ważniejszą rolę w niszczeniu nadprzewodnictwa w chalkogenkach żelaza. Ciekaw jestem zdania Autora na ten temat.

Nie do końca rozumiem zabiegi dokonywane przez autora z okazji wyznaczania zależności temperatury przemiany od wartości oporności tuż powyżej T_c . Dawniejsze badania nadprzewodników A15 pokazywały, że wprowadzenie domieszek metodą chemiczną, naświetlaniem elektronami, cząstkami alfa i innymi sposobami prowadzi do uniwersalnej dla każdego „wysokotemperaturowego” nadprzewodnika (nawet dla niobu) zależności T_c od oporności ρ_n (czyli zmierzonej tuż powyżej przejścia nadprzewodzącego), a zjawiskiem odpowiedzialnym za takie zachowanie była według propozycji P.W. Andersona oraz innych autorów słaba lokalizacja. Zgodnie z tą teorią materiał o wyższej wartości ρ_n charakteryzuje się niższą wartością T_c . Co ciekawe, przedstawione na rysunku (4.10a) rozprawy zależności oporności od temperatury pokazują, że zarówno dla próbek FC jak i SC spełniona jest ta reguła. Tzn. próbki o wyższej oporności tuż przed przejściem charakteryzują się niższą wartością temperatury krytycznej. W tym kontekście nie jest dla mnie jasne skąd wynika oczywista niestosowalność podobnej interpretacji dla próbek domieszkowanych w szerszym zakresie? Czy może to wynikać z innej symetrii parametru porządku, czy przede wszystkim ze słabej jakości niedomieszkowanych kryształów? Nieporządek w materiale niedomieszkowanym wydaje się być dużo większy niż zmiana dokonana przez domieszki i być może wprowadzenie domieszki „polepsza” kryształ obniżając wartość oporności i zwiększając T_c . Pomiar oporności dla niedomieszkowanych próbek przedstawione na rysunku 4.8, gdzie widać duży rozrzut wartości ρ_{300} (czynnik ponad 2), chyba potwierdzają powyższe stwierdzenia. Zmiana koncentracji nośników w różnych pasmach spowodowana domieszkami też może być powodem obserwowanych zachowań. I znowu ciekaw jestem opinii Autora rozprawy na ten temat.

Za bardzo istotne i ważne uważam badania współczynnika Halla i obserwacje jego oscylacji a nawet zmiany znaku pojawiające się dla pewnych koncentracji domieszek. Niestety analiza zachowania tego parametru w wielopasmowych materiałach jest bardzo złożona. Trudno jest więc o jednoznaczne wnioski. Autor wyciąga jednak parę ogólnych i słusznych wniosków jakościowych dotyczących zmian rozmiarów elektronowych i dziurowych powierzeni Fermiego. Analiza oscylacji tego współczynnika doprowadza go do wniosku, że pewne maksima mogą nie być związane z domieszkowaniem obcymi pierwiastkami, ale z obecnością wytrąceń fazy $Fe_7(TeSe)_8$. Jeśli ten wniosek jest prawdziwy to w powiązaniu z kłopotami analizy oporności oznacza tylko tyle, że należy istotnie polepszyć technologię wzrostu kryształów niedomieszkowanych i przede wszystkim pozbyć się obcych faz.

Niezależnie od powyższego pesymistycznego stwierdzenia, przeprowadzone badania transportowe dostarczają nowych i cennych informacji o właściwościach chalkogenków żelaza. Zgadzam się z doktorantem, że znajomość koncentracji i ruchliwości nośników znacznie ułatwiłaby analizę pomiarów współczynnika Halla. Można tylko zapytać, dlaczego takie pomiary nie zostały wykonane?

Także pomiary górnego pola krytycznego wydają się sprawiać interpretacyjny kłopot. Wedle standardowej teorii nadprzewodników II rodzaju pole to powinno wzrastać z domieszkowaniem, a wszystko wskazuje na to, że w badanych materiałach maleje. Tu znowu nasuwa się wiele uwag, które ostatecznie sprowadzają się do jakości niedomieszkowanych kryształów i wpływu domieszek na: ich jakość, lokalne zmiany koncentracji, jednorodność próbki, obecność obcych faz, itp.

Pracę kończy podsumowanie najważniejszych wyników. Autor wspomina liczbę wyprodukowanych i badanych próbek polikrystalicznych (ok. 70), cienko – warstwowych (ok. 300) i monokrystalicznych (ok. 70). Niewątpliwie wymagało to sporego wysiłku i zaangażowania doktoranta. W rozprawie systematycznie przebadano wpływ domieszkowania na właściwości (głównie transportowe, ale też magnetyczne) obu badanych nadprzewodników. W przypadku domieszki niklu porównano efekty wywołane jej wprowadzeniem do nadprzewodnika $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ i do $\text{FeTe}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$. Autor sugeruje, że w pierwszym materiale domieszka wprowadza moment magnetyczny, a w drugim silnie zmienia koncentracje i ruchliwość elektronów i dziur. Nawet duże koncentracje Ni w nadprzewodniku żelazowym nie prowadzą do przejścia metal – izolator.

Reasumując stwierdzam, że prezentowana rozprawa doktorska z nadmiarem spełnia zwyczajowe i ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie jej autora do dalszych etapów postępowania, w szczególności do publicznej obrony. Jednocześnie chciałbym sobie zastrzec możliwość wystąpienia o wyróżnienie rozprawy, ale taki wniosek ewentualnie złożę po obronie, która jest bardzo ważnym elementem całego przewodu i oceny.

