

Dr hab. Andrzej Golnik  
Uniwersytet Warszawski  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
ul. Hoża 69  
00-681 Warszawa

Warszawa, 10 kwietnia 2007

## Recenzja

**pracy doktorskiej autorstwa  
Tarek Rashad Ebrahim Hammad  
z Helwan University, w Kairze, Egipt  
zatytułowanej "Magnetic field penetration depth investigations in  
magnetically grain-aligned Ce-doped Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> cuprate semiconductor"**

Recenzowana rozprawa doktorska dotyczy badań związków Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub> i ich odmian niestechiometrycznych należących do grupy nadprzewodników wysokotemperaturowych. Badania wykonywane były głównie w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu.

Zasadniczym celem pracy było zbadanie zależności temperaturowych Londonowskiej głębokości wnikania  $\lambda$  (opisującej wnikanie pola magnetycznego do fazy nadprzewodzącej). Z analizy tej zależności spodziewano się uzyskać informacje dotyczące symetrii nadprzewodnictwa w związkach, które są uważane za sztandarowy przykład nadprzewodników wysokotemperaturowych o nietypowym przewodnictwie elektronowym. (Większość pozostałych nadprzewodników wysokotemperaturowych wykazuje przewodnictwo dziurowe). Ponieważ nie dysponowaliśmy próbkami monokrystalicznymi postanowiono wykorzystać kontrowersyjną może, ale stosowaną na szeroką skalę np. przez grupę z Cambridge [1] jak i z Wrocławia [2], metodę pomiaru zmiennopolowej podatności magnetycznej  $\chi_{ac}$  dla próbek polikrystalicznych orientowanych polem magnetycznym w zastygającym wosku lub żywicy.

Aby z pomiarów podatności magnetycznej wyliczyć wartość Londonowskiej głębokości wnikania konieczna jest znajomość rozkładu wielkości ziaren nadprzewodnika  $g(r)$ . Rozkład ten początkowo wyznaczany był metodą sedymentacyjną, lecz w Grupie Wrocławskiej wyznacza się go na podstawie analizy zdjęć za skaningowego mikroskopu elektronowego. W tym miejscu można mieć wątpliwości na ile reprezentatywny jest rozkład  $g(r)$  uzyskany w ten sposób. Histogramy prezentowane przez pana Hamada zawierają od 600 do 1500 ziaren z przedziałami od 0.25 do 1  $\mu\text{m}$ , choć w poprzednich pracach [2] analizowano po kilka tysięcy ziaren z przedziałami  $<0.1 \mu\text{m}$ . Prawdopodobnie mimo to, statystyka jest wystarczająca, a autor pracy na str. 58 stwierdza, że niedokładności wyznaczenia tych rozkładów nie wpływają znacząco na otrzymywanie wartości głębokości wnikania  $\lambda$ . Natomiast zastąpienie całkowania rozkładów ciągłych przez sumowanie rozkładów dyskretnych zastosowane w recenzowanej pracy wydaje się być całkowicie uzasadnione.

Drugim problemem w interpretacji pomiarów magnetycznych Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub> był paramagnetyzm jonów neodymu. Aby uwzględnić ten mechanizm od zmierzonej podatności magnetycznej w zakresie temperatur 2-40K odejmowany był wkład od jonów paramagnetycznych Nd ekstrapolowany z zależności temperaturowej namagnesowania w zakresie od 40K do temperatury przejścia nadprzewodzącego (15-22K). Ta procedura może być źródłem błędów w niskich temperaturach, gdzie oddziaływania Nd-Nd mogą prowadzić do uporządkowania

magnetycznego. Dlatego pan Hammad ograniczał się w analizie zależności temperaturowej  $\lambda(T)$  do temperatur powyżej 4.2K.

**Oryginalność rozwiązania problemu naukowego** przez pana Hamada polega nie tylko na przeprowadzeniu badań magnetycznych nadprzewodników wysokotemperaturowych o przewodnictwie elektronowym metodą, która nie była wcześniej stosowana do tych związków oraz na wnikliwej interpretacji wyników, ale przede wszystkim na ogromnym wysiłku technologicznym jakiego wymagało zsyntetyzowanie materiału o bardzo wysokiej czystości i dobrze określonej stechiometrii, a także na opracowaniu metody przygotowania materiału o pojedynczych ziarnach i orientacji tych ziaren w polu magnetycznym. Na dodatek badane były próbki domieszkowane niklem i cynkiem.

W szczególności w toku badań technologicznych zaproponowana i zastosowana została nowa metoda otrzymywania materiału o zredukowanej zawartości tlenu przez redukcję tlenku miedzi przez wygrzewanie w próżni przed syntezą, zamiast wygrzewania w próżni już zsyntetyzowanego materiału (podrozdział 2.1.6.1). Zaproponowano też nowy mechanizm zastępowania neodymu cerem (podrozdział 2.1.3). Zamiast zastępowania w stosunku stechiometrycznym  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$  wykazano, że znacznie lepsze wyniki osiąga się przy zachowaniu walencyjności tj. dla związków  $Nd_{2-x/3}Ce_xCuO_{4+\delta}$ . Wypróbowano kilka metod orientacji ziaren za pomocą pola magnetycznego. Problem polegał na tym że pole magnetyczne nie ustawia ziaren materiału typu n osią c wzdłuż pola (tak jak to jest dla ziaren materiału typu p) tylko w poprzek pola. Aby otrzymać orientację osi c ziaren, trzeba było obracać próbkę podczas zastygania żywicy wokół osi prostopadłej do pola magnetycznego.

Wyniki badań pana Hamada opublikowane zostały w dwóch pracach w czasopiśmie filadelfijskim Physica C [3,4]

**Ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej** wykazują rozdziały 1 i 2.1. pracy doktorskiej pana Hammada

W rozdziale 1 na 41 stronach pan Hammad podsumowuje dotychczasowy stan wiedzy wyłaniający się z literatury na temat fizyki nadprzewodników wysokotemperaturowych w zakresie, który jest potrzebny w dalszej części dysertacji W szczególności opisuje:

- Diagram fazowy nadprzewodników wysokotemperaturowych w funkcji domieszkowania elektronowego i dziurawego
- Własności magnetyczne i strukturę krystaliczną związków  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$
- Metody badania Londonowskiej głębokości wnikania i dotychczasowe wyniki tych badań dla nadprzewodników wysokotemperaturowych
- Mechanizmy parowania nośników z punktu widzenia symetrii nadprzewodzącej przerwy energetycznej  $\Delta$
- Metodę pomiaru zmiennopolowej podatności magnetycznej

W rozdziale 2.1 na 24 stronach przedstawiony jest przegląd metod przygotowania próbek  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$  i opis zastosowanej metody wyznaczania Londonowskiej głębokości wnikania.

W sumie praca zawiera 140 odnośników literaturowych.

**Umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej** potwierdzają rozdziały 2.2 i 2.3 przedstawiające przygotowanie i charakteryzację próbek oraz rozdział 3 zawierający prezentację i dyskusję wyników.

Stosunkowo wiele uwagi poświęcono tu analizie chemicznej otrzymanych ceramiek (podrozdział 2.2.1.2.3.). Procesy syntezy materiału i usuwania nadmiaru tlenu były monitorowane też przez pomiary oporności oraz analizę rentgenowską. Dodatkowo na próbkach  $Nd_{1.8}Ce_{0.15}CuO_{4+\delta}$  oraz  $Nd_{1.783}Ce_{0.15}CuO_{4+\delta}$  badano też termosilę, stwierdzając

zachowanie wskazujące na zmianę charakteru przewodnictwa w niskich temperaturach z typu n na typ p lub przewodnictwo dwunośnikowe.

W pracy przedstawiono wyniki uzyskane na pięciu próbkach  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4.105}$ ,  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.15}(\text{Cu}_{1.995}\text{Ni}_{0.005})\text{O}_{4+\delta}$ ,  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.15}(\text{Cu}_{1.995}\text{Zn}_{0.005})\text{O}_{4+\delta}$ ,  $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4.029}$  oraz  $\text{Nd}_{1.783}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{3.989}$ . Jakość krystaliczna i stopień orientacji ziaren otrzymanych próbek sprawdzana była za pomocą dyfrakcji promieni X i krzywej "rocking curve" dla refleksu (006). W większości przypadków stwierdzono, że udział źle zorientowanych ziaren w objętości próbki nie przekracza 3%.

Na podstawie pomiarów zmiennopolewej podatności magnetycznej i badań rozkładów wielkości ziaren wyliczone zostały zależności temperaturowe głębokości wnikania dla pola magnetycznego w płaszczyźnie -  $\lambda_{ab}$  i wzdłuż osi c -  $\lambda_c$ . Do otrzymanych zależności dopasowywano krzywe teoretyczne odpowiadające parametrowi uporządkowania w fazie nadprzewodzącej typu s (wykładnicze) oraz typu d (wielomianowe). W większości wypadków model odpowiadający typowi d uporządkowania dawał nieco lepsze dopasowanie, choć zwłaszcza dla zależności  $\lambda_{ab}(T)$ , krzywe dopasowane różnią się nieznacznie.

Jak dojrzały uczoney pan Hammad zauważył ten fakt w dyskusji (rozdział 3.2) i przytacza możliwe powody takiego zachowania.

### Uwagi krytyczne

Praca jest trudna w czytaniu zarówno ze względu na miejscami niezrozumiały język jak i pewną chaotyczność, np.:

- W rozdziale 1.3 dyskutowane są wyniki pomiarów Londonowskiej głębokości wnikania, podczas gdy definicja tej wielkości pojawia się dopiero w rozdziale 1.5
- Opis metody wyznaczania Londonowskiej głębokości wnikania z pomiarów podatności magnetycznej zorientowanych proszków jest schowany w rozdziale 2.1.5 między informacjami technologicznymi, podczas gdy sam magnetometr jest opisany w rozdziale 1.7
- zagubił się rysunek 2.15 (b)

Jak wspomniano powyżej, konieczne było korygowanie wyników podatności na paramagnetyzm jonów neodymu. Uważam że dyskusja możliwych błędów wynikających z ekstrapolacji prawa Curie jest nieco zbyt uboga i niepotrzebnie następuje dopiero w rozdziale 3.2.

W rozdziale 2.2.1.1.2. zostało napisane, że rozkład wielkości ziaren był wyznaczany za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego przed ostatecznym rozdrabnianiem. Czy proszki były badane w ten sposób też po rozdrobnieniu i zatopieniu w żywicy? Czy rozkład wielkości ziaren mógł być zafałszowany w procesie cięcia próbek?

### Critical remarks

The work is hard to read both because of not understandable language at some points as well as somehow chaotic composition e.g.:

- In the chapter 1.3 the results of penetration depth measurements are discussed, whereas the definition of this value is postponed to the chapter 1.5
- Description of the method to determine penetration depth from the measurements of magnetic susceptibility of grain aligned powders is hidden in the chapter 2.15. between the technological information, whereas the magnetometer is described in chapter 1.7
- figure 2.15 (b) is missing

As mentioned before, the results of susceptibility measurements had to be corrected for the paramagnetism of the Nd ions. Unfortunately the discussion of possible errors introduced by extrapolation of Curie law is rather limited and not necessarily postponed to the chapter 3.2.

In chapter 2.2.1.1.2. it was stated that the grain size distribution was determined by SEM studies before final grinding by zirconia ball vibrator. Was this SEM study repeated for finally grounded and epoxidised powders? How the cutting by the saw machine disturbed the observed grain size distribution?

Mam wrażenie, że ocena jakości dopasowania krzywych teoretycznych do zależności  $\lambda(T)$  jest wykonywana "na oko". W tekście brakuje mi podania wartości funkcji "chi kwadrat" dla poszczególnych dopasowań.

I have the impression, that the evaluation of the quality of fit of the theoretical curve to the  $\lambda(T)$  dependence is done "by eye". It would be better, to state in the text the values of  $\chi^2$  obtained for each fit.

Mimo tych drobnych uwag krytycznych, pracę jako całość oceniam pozytywnie. Opisano zadawalająco stan zagadnienia i badania własne, a następnie równie zadawalająco zinterpretowano wyniki badań i prawidłowo wyciągnięto wnioski. Reasumując uważam, że pan. Tarek Rashad Ebrahim Hammad w przedstawionej pracy doktorskiej samodzielnie rozwiązał postawione sobie zadanie naukowe i wykazał się wiedzą oraz umiejętnościami wymaganymi do uzyskania stopnia doktora fizyki. Praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Stwierdzam że. przedstawiona praca doktorska odpowiada warunkom Ustawy z 17 marca 2003 o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2003r. Nr 65, poz. 595.) i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie kandydata do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

#### Bibliografia.

- [1] J.R. Cooper, C.T.Chu, L.W. Zhou, B.Dunn, G. Gruner, PRB 37, p.638 (1988); A. Porch, J. R. Cooper, D. N. Zheng, J. R. Waldram, A. M. Campbell, and P. A. Freeman, Physica 214C, 350 (1993); C. Panagopoulos, J. R. Cooper, G. B. Peacock, I. Gameson, P. P. Edwards, W. Schmidbauer, and J. W. Hodby, Phys. Rev. B 53, R2999 (1996); C. Panagopoulos, J. R. Cooper, N. Athanassopoulou, and J. Chrosch, Phys. Rev. B 54, R12 721 (1996); C. Panagopoulos, J. R. Cooper, T. Xiang, G. B. Peacock, I. Gameson, and P. P. Edwards, Phys. Rev. Lett. 79, 2320 (1997).
- [2] A. J. Zaleski, J. Klamut, Physica C 282-287, 1463 (1997); A. J. Zaleski, J. Klamut, Phys. Rev. B 59, 14023 (1999); A. J. Zaleski, J. Klamut, J. Phys. Cond. Mat. 11, 9731 (1999)
- [3] T.R.E. Hammad, R. Horyń, E. Bukowska, A.J. Zaleski, Physica C 387, 208 (2003)
- [4] T.R. Hammad, A.J. Zaleski, J.G. Storey; Physica C 449, 122 (2006)

Dr hab. Andrzej Golnik