

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Krzysztofa Werner-Malento pt.
"Właściwości transportowe i magnetyczne elektronów silnie skorelowanych w
heterostrukturach nadprzewodnik-ferromagnetyk"

Rozwój technologii osadzania cienkich warstw umożliwia obecnie wytwarzanie sztucznych struktur składających się z serii naprzemiennie ułożonych warstw nadprzewodnika (S) i ferromagnetyka (F) o grubościach rzędu nanometrów. W strukturach takich zjawiska nadprzewodnictwa i ferromagnetyzmu współlistnieją na odległościach międzyatomowych. Podczas gdy w objętościowych materiałach nadprzewodnictwo singletowe i ferromagnetyzm wzajemnie się wykluczają, w układach S/F pojawia się między nimi silne oddziaływanie prowadząc do szeregu ciekawych zjawisk i do możliwych zastosowań. Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska autorstwa mgr. Krzysztofa Werner-Malento, wykonana pod kierunkiem prof. Przysławskiego, dotyczy głównie badań właściwości takich właśnie heterostruktur, a także innych cienkich warstw materiałów silnie skorelowanych. Badania tego typu są przedmiotem zainteresowania najlepszych laboratoriów na świecie, i bardzo dobrze, że podejmowane są także w Instytucie Fizyki PAN.

Rozprawa składa się z 11 rozdziałów, w tym wprowadzenia (rozdział 1), sześciu krótkich rozdziałów, od 2-go do 7-go, zawierających opis literaturowy podjętych zagadnień, rozdziału 8-go o użytych metodach doświadczalnych, rozdziału 9-go przedstawiającego wyniki badawcze, oraz podsumowania (rozdział 10) i spisu literatury, który obejmuje 83 pozycje.

We wprowadzeniu przedstawiono motywację do podjęcia tematyki rozprawy. Objęła ona głównie badania tlenkowych struktur F/S, w tym trójwarstw oraz wielowarstw, w których warstwę S stanowił wysokotemperaturowy nadprzewodnik $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO), zaś jako warstw F użyto ferromagnetycznych maganitów, $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) lub $\text{Pr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ (PrCMO). Istnieją sugestie, zarówno teoretyczne, jak i doświadczalne, że w strukturach takich może dochodzić do zmiany nadprzewodzącego parametru porządku, z takiego o symetrii d , obserwowanego w objętościowym YBCO, do takiego o symetrii p , czyli stanu trypletowego. Przypuszcza się, że taka modyfikacja może być wynikiem niekolinearnego ustawienia momentów magnetycznych w dwóch ferromagnetycznych „okładkach” po obu stronach warstwy nadprzewodzącej. Głównym punktem zainteresowania doktoranta było poszukiwanie oznak powstawania takiego stanu trypletowego. Oprócz badań struktur YBCO/manganit, do rozprawy włączono opis prac nad wyhodowaniem innych struktur, które mogą potencjalnie stanowić elementy konstrukcyjne podzespołów mikroelektronicznych, w tym cienkich warstw odkrytego niedawno nadprzewodnika żelazowego FeSe, a także struktur tlenkowych typu ZnO/LSMO oraz ZnO/YBCO, o własnościach diody Zenera. Wprowadzenie do rozprawy doktorskiej zawiera listę 5-ciu publikacji naukowych, które powstały w wyniku realizacji głównej części pracy dotyczącej trójwarstw. Są to wszystko wartościowe publikacje w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, w tym jedna praca w EPL i jedna w Applied Physics Letters. Świadczy to zarówno o istotnej wadze podjętych w rozprawie zagadnień, jak też o tym, że osiągnięto ciekawe, warte opublikowania wyniki.

Rozdziały 2 do 7 zawierają opis literaturowy, w tym kolejno, własności stanu ferromagnetycznego (rozd. 2), stanu nadprzewodzącego (rozd. 3), zaworu spinowego ferromagnetyk-metal normalny (rozd. 4), nadprzewodzącego zaworu spinowego F/S/F (rozd. 5), oraz (rozd.6) opis nadprzewodników niekonwencjonalnych, w tym stanów związanych Andreeva, a wreszcie (rozd. 7) opis modeli teoretycznych heterostruktur S/F.

Opisy te są przedstawione w większości poprawnie, choć w kilku miejscach zdecydowanie zbyt skrótowo. Uchybienia, które zauważyłam, są następujące.

- Na str. 9 znalazło się nieco humorystyczne wyjaśnienie, dlaczego w ferromagnetyku tworzą się ścianki domenowe o skończonej szerokości (cytuje): „natura nigdy nie lubi nagłych zmian”.

- W częściach rozdziału 3, dotyczących efektu bliskości, brak jakiegokolwiek odnośnika do literatury, a istnieją przecież przeglądowe prace na ten temat, które Autor z pewnością czytał (na co wskazuje treść podrozdziału).

- W rozdziale 5, w którym przedstawiono opis zaworu spinowego F/S/F oraz odwrotnego zaworu spinowego, brak choćby krótkiej dyskusji, kiedy – dla jakich materiałów i typów międzypowierzchni – obserwuje się te dwa całkiem odmienne efekty.

- Brak podpisu pod rysunkiem 5_3, a także pomyłony numer rysunku 5_5; w rozdziale 7 brak jest jakiegokolwiek opisu rysunku 7_7 – w szczególności, co to jest parametr τ na tym rysunku?

- W rozdziale 6, autor pisze, że (cytuje) „część spinowa funkcji falowej może być w stanie typu singlet ($S=0$), która jest symetryczna, lub typu triplet ($S=1$), która jest antysymetryczna”. Wydaje mi się, że jest akurat odwrotnie, tzn. część spinowa funkcji falowej jest dla $S=0$ nieparzysta, zaś dla $S=1$ parzysta.

- W podrozdziale 6.1 o stanach związanych Andreeva, dyskusja tego efektu jest zdecydowanie zbyt skrótowa, jako że stanowi on istotny punkt badań w dalszej części rozprawy. Jako ilustrację kształtu piku o zerowej energii, z angielskiego zwanego w skrócie ZBCP (zero-bias-conductance peak) autor pokazuje wyniki obliczeń z pracy Tanaka, Kashiwaya (TK) z r. 2004 (rys. 6_4), oraz prac doświadczalnych (rys. 6_5 i 6_6). Przykłady te odnoszą się do szczególnej orientacji parametru porządku nadprzewodnika względem powierzchni kontaktu S/F. W szczególności, dla symetrii d jest to dla linii zerowej parametru porządku (ang. nodal direction) prostopadłej do powierzchni kontaktu. Dla takiej konfiguracji wyniki obliczeń w pracy TK przewidują ZBCP w postaci szerokiego maksimum, zwanego także w literaturze kształtem odwróconego V. W badaniach doświadczalnych taką orientację osiąga się badając tunelowanie do warstw YBCO o orientacji (110), w których płaszczyzna ab jest prostopadła do warstwy (Beck, 2004 oraz 2005, oraz szereg innych prac cytowanych np. w przeglądowej pracy G. Deutscher, Rev. Mod. Phys., 2005). Jednakże w obecnej rozprawie badane są warstwy z płaszczyzną ab równoległą do powierzchni warstwy. Dla takiej konfiguracji zamiast maksimum o kształcie odwróconego V obserwuje się „dołek” o kształcie V (już nie odwróconego), bowiem w tym przypadku maksima parametru porządku leżą na kierunku prostopadłym do powierzchni kontaktu, i ZBCP znika. Zatem, pokazane przykłady akurat nie powinny wystąpić w badanych w niniejszej rozprawie próbkach, i szkoda, że szczególnie ten nie został tu uwypuklony. Podobnie, pokazany na rys. 6_4 ostry pik przewidywany jest w pracy TK dla symetrii p dla szczególnej orientacji parametru porządku względem powierzchni kontaktu; wcale nie wiadomo, czy taki akurat kierunek miałby parametr porządku domniemanego stanu trypletowego. Cytowana dalej w rozprawie praca teoretyczna autorstwa Zhi Ping Niu and D.Y. Xing (2007), która pokazuje powstawanie stanu trypletowego, policzona została również dla szczególnego kierunku, z płaszczyznami ab prostopadłymi do warstwy. Innymi słowy, wcale nie wiadomo, co przewidywałaby teoria dla orientacji badanej w niniejszej rozprawie, bo takich obliczeń nie ma.

- Wreszcie, w tej literaturowej części pracy zdecydowanie zabrakło mi rozdziału, który opisywałby rzeczywistą strukturę międzypowierzchni YBCO-manganit. Dyskusja taka, w skrótovej formie, znalazła się na końcu rozprawy, ale wydaje mi się, że praca byłaby bardziej czytelna, gdyby w części literaturowej znalazł się opis istniejących na ten temat danych.

Rozdział 8-my przedstawia opis metod eksperymentalnych użytych w pracy. Opisana jest metoda wzrostu warstw przy pomocy rozpylania katodowego, używana w niniejszych badaniach, a także metody podstawowej charakteryzacji próbek, czyli pomiary transportowe oraz pomiary namagnesowania przy pomocy magnetometru SQUID-owego. Moim zdaniem szkoda, że autor rozprawy ograniczył opis metod badawczych wyłącznie do tych, które przeprowadził zupełnie samodzielnie, natomiast nie opisał dokładniej metod badawczych, w których korzystał ze współpracy kolegów, mianowicie pomiaru dynamicznego przewodnictwa, rezonansu ferromagnetycznego FMR, jądrowego NMR, oraz pomiaru absorpcji mikrofalowej. Wyniki otrzymane tymi metodami stanowią przecież istotną część rozprawy. W pracy nie jest zresztą jasno powiedziane, że wyniki te zostały otrzymane we współpracy – a szkoda, bo w końcu wiele współcześnie prowadzonych badań jest pracą zespołową, i nie jest to żaden zarzut pod adresem autora rozprawy. Wydaje się, że lepiej byłoby jasno to stwierdzić, i opisać te metody badawcze.

Rozdział 9-ty przedstawia zasadnicze wyniki badań doświadczalnych otrzymane w pracy. Najwięcej uwagi poświęcono badaniom struktur złożonych z nadprzewodnika YBCO oraz manganitów, opisanych w podrozdziale 9.1. Dla struktur tych wykonano kilka różnych eksperymentów. Trzy pierwsze z nich to pomiary transportowe, wykonano je na trójwarstwach LSCM/YBCO/LSCMO osadzonych tak, aby miały płaszczyznę *ab* równoległą do podłoża. Wytworzono je w konfiguracji „schodkowej”, umożliwiającej pomiary dla dwóch różnych kierunków prądu, wzdłuż kierunku [100] w płaszczyźnie *ab* warstwy (CIP, current-in-plane) oraz wzdłuż osi *c* (CPP, current perpendicular to plane). Użyto przy tym warstw LSMO o różnych grubościach, dzięki czemu otrzymano nieco inną wartość pola koercji, co umożliwiło sterowanie względnym uporządkowaniem momentów magnetycznych obu warstw ferromagnetycznych. Wyniki badań są następujące.

1) Zaobserwowano niemonotoniczną zależność temperatury przejścia do stanu nadprzewodzącego (T_c) w funkcji pola magnetycznego przyłożonego równoległe do warstw. Pomiary namagnesowania pokazały korelację tej zależności z histerezą magnetyczną zmierzoną dla warstw F, co jednoznacznie wskazuje na silny wpływ odwracania i wzajemnej orientacji momentów magnetycznych w warstwach F na nadprzewodnictwo w warstwie S. W szczególności T_c osiąga minimum w pobliżu pól koercji, gdy momenty obu warstw F ustawiają się antyrównoległe, zaś maksimum T_c występuje przy polu ok. 500 Oe, nieco niższym od pola nasycenia, gdy momenty obu warstw F dążą do jednakowego ustawienia. Warto tu podkreślić, że całkowity wzrost T_c wynosi około 1.6 K, co w momencie publikacji tych wyników (EPL, 2009) było najwyższym zaobserwowanym wzmocnieniem T_c dla tego typu trójwarstw.

2) Zaobserwowano ZBCP w stanie nadprzewodzącym w pomiarach przewodnictwa dynamicznego w funkcji napięcia. O ile mi wiadomo, jest to pierwsze (i chyba jedyne dotychczas) doniesienie na temat przewodnictwa dynamicznego w trójwarstwach (Phys. Rev. B, 2009). Kształt ZBCP zależy od orientacji prądu pomiarowego, jest to ostre maksimum dla konfiguracji CIP, oraz szerokie maksimum dla konfiguracji CPP. Amplituda ZBCP zmienia się pod wpływem pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie warstwy, osiągając maksimum dla pola magnetycznego ok. 500 Oe (podobnie jak T_c).

3) Badania magnetooporu trójwarstw dla konfiguracji CIP i CPP pokazały dodatni magnetoopór o maksimum w pobliżu pola koercji, oraz minimum w okolicy 500 Oe, co jest skorelowane z wynikami zależności T_c i przewodnictwa dynamicznego od pola magnetycznego.

4) Badania ferromagnetycznego rezonansu (FMR) pokazały obecność dwóch linii rezonansowych w trójwarstwach, które mogą być zinterpretowane jako pochodzące od dwóch warstw F o nieco innej anizotropii lub namagnesowaniu. Oś łatwa obu warstw F leży

w płaszczyźnie warstwy. Temperaturowe badania położenia i amplitudy linii rezonansowych sugerują, że w zakresie temperatur, w którym wykonane są pomiary transportowe, anizotropia warstw F nie zmienia się, natomiast może zmieniać się położenie i ilość ścianek domenowych.

5) Zbadano jądrowy rezonans magnetyczny (NMR) pochodzący od jonów ^{55}Mn dla trójwarstwy oraz dla pojedynczej warstwy LSMO. Wyniki wskazują na mieszaną wartościowość jonów Mn, Mn^{3+} oraz Mn^{4+} , przy czym w trójwarstwie obserwuje się dodatkowo linię od zlokalizowanych jonów Mn^{4+} , przypuszczalnie na skutek na dyfuzji nośników pomiędzy warstwami YBCO i MSCO.

6) W wielowarstwach złożonych z nadprzewodnika YBCO oraz manganitu LSMO lub PrCMO o różnych grubościach warstw manganitów zbadano temperaturową zależność absorpcji mikrofal dla szeregu częstotliwości z zakresu 9 do 20 GHz. Do badań użyto wnęki mikrofalowej w konfiguracji używanej do pomiarów rezonansu Josephsonowskiego. Dla niektórych grubości manganitów (8 stałych sieci LSMO lub 10 stałych sieci PSCMO) zaobserwowano silnie zależną od częstotliwości absorpcję, która wykazuje szerokie maksimum przy obniżaniu temperatury poniżej T_c ; dla innych grubości manganitów takie maksimum nie jest obserwowane. Wyniki te są jakościowo podobne do otrzymanych w modelu teoretycznym dla złącza Josephsona pomiędzy konwencjonalnymi nadprzewodnikami o symetrii s z barierą ferromagnetyczną, przedstawionym w pracy Takahashi et al., 2007. Model ten pokazuje wzmocnienie prądu Josephsonowskiego na skutek sprzężenia magnonów z parami Coopera o symetrii trypletowej, powstającymi w złączu. Jakościowe podobieństwo wyników może sugerować powstawanie stanu trypletowego w wielowarstwach. Publikacja na ten temat (Appl. Phys. Letters, 2009) jest jak dotychczas, o ile mi wiadomo, jedyną pracą na temat absorpcji mikrofalowej w wielowarstwach YBCO/manganit.

Spośród opisanych powyżej doświadczeń, trzy pierwsze dotyczą badań transportowych w trójwarstwach, i pokazują niewątpliwą rolę wzajemnej orientacji momentów magnetycznych w warstwach F na nadprzewodnictwo. Autor rozprawy rozważa kilka możliwych interpretacji tego efektu, proponowanych w literaturze: zależne od spinu rozpraszanie quasicząstek na międzypowierzchniach YBCO/LSMO (czyli efekt odwrotnego zaworu spinowego), wpływ pola rozproszonego od ścianek domenowych, oraz tworzenie fazy o symetrii trypletowej. Według Autora dwa pierwsze efekty powinny prowadzić do tego, że maksimum T_c (a także skorelowane z nim minimum magnetooporu) powinno występować wówczas, gdy warstwy F znajdują się w stanie nasycenia i ich momenty magnetyczne będą ustawione równolegle, gdy tymczasem tu występują one dla pola magnetycznego mniejszego od nasycenia. Wydaje mi się, że rozumowanie to jest zbyt uproszczone. Oprócz wyżej wymienionych efektów, w układzie występują także wiry (wortexy), których dynamika musi mieć wpływ na magnetoopór. Wiry mogą być kotwiczone przez układ domen, co będzie prowadzić do zmniejszenia magnetooporu dopóty, dopóki jest wystarczająco dużo domen – a przy zbliżaniu się do pola nasycenia domeny znikają, i magnetoopór musi rosnąć, zatem nie należy oczekiwać minimum magnetooporu ściśle przy polu nasycenia. Podobnie, mam problem z interpretacją pochodzenia ZBCP obserwowanego w przewodnictwie dynamicznym. Wydaje mi się, że dla obu konfiguracji prądu, CIP oraz CPP, zaobserwowane kształty ZBCP są nietypowe dla nadprzewodnika o symetrii d , bo dla warstw z płaszczyzną ab równoległą do podłoża maksima parametru porządku leżą na kierunku prostopadłym do powierzchni kontaktu, i ZBCP powinien zniknąć. Niestety, jak już wspomniałam, praca teoretyczna Zhi Ping Niu and D.Y. Xing (2007) na temat powstawania stanu trypletowego dotyczy przypadku warstw z płaszczyzną ab prostopadłą do podłoża, nie da się więc jej wprost użyć do interpretacji obecnego doświadczenia. Wreszcie trzeba wspomnieć, że istnieje szereg dodatkowych efektów, dyskusowanych przez Autora rozprawy, takich jak

naprężenia czy izolująca warstwa przy międzypowierzchni YBCO/manganit, które mogą wpływać na wynik eksperymentu. Reasumując, wydaje mi się, że w doświadczeniach transportowych otrzymano ciekawe rezultaty, które mogą, ale bynajmniej nie muszą wskazywać na tworzenie się stanów o symetrii p .

Druga część wyników doświadczalnych, opisana w podrozdziale 9.2, dotyczy prób wzrostu cienkich warstw FeSe, które wytwarzano w dwustopniowym procesie, najpierw rozpylenie na podłożu, a następnie wygrzewanie w piecu wysokociśnieniowym, zakończone gwałtownym schładzaniem. Otrzymano wprawdzie warstwy o T_c podobnym jak dla próbek objętościowych, ale wielofazowe; inne próbki były jednofazowe, pokazujące spadek oporu w wysokich temperaturach, ale bez przejścia do zerowej oporności. Wydaje się, że nie udało się na razie opracować powtarzalnego procesu wzrostu, tym niemniej, uzyskano wskazówki przydatne do dalszych prac w tym kierunku.

W podrozdziale 9.3 opisana jest trzecia część badań, dotycząca wzrostu warstw ZnO i struktur LSMO/ZnO oraz YBCO/ZnO w celu otrzymania diody. Warstwy ZnO o typie n otrzymano osadzając ZnO domieszkowane Co lub Al na kilku typach podłoży monokrystalicznych o orientacji [001]. Otrzymano warstwy o różnej zawartości ziaren zorientowanych w dwóch kierunkach, [001] oraz [110]. Wyhodowano też dwuwarstwy, osadzając najpierw na podłożach LSMO lub YBCO, a następnie na ich powierzchni ZnO. W pierwszej z tych dwuwarstw otrzymano niemal jednorodną orientację ziaren [001], w drugiej dodatkowo niewielką przymieszkę ziaren [110]. Wreszcie, dla dwuwarstwy YBCO/ZnO otrzymano charakterystykę prądowo-napięciową bliską diody Zenera. Wyniki tych badań są bardzo obiecującym wstępem do dalszych prac.

W rozdziale 9 rozprawy znalazło się kilka istotnych błędów edytorskich utrudniających czytanie pracy. I tak:

- podpisy do rysunków 9_8 oraz 9_9 są identyczne, i odnoszą się do wszystkich 4-ech wykresów zamieszczonych na tych dwóch rysunkach, brak jest oznaczeń, który rysunek jest (a), (b), (c) oraz (d); w tekście napisano o pomiarze próbki LaY66, zaś w podpisach pod rysunkami jest próbka LaY173; nie podano temperatury pomiaru;
- w opisie rys. 9_18 nie podano kierunku pola magnetycznego;
- na str. 74 opisując pomiary mikrofalowe, Autor pisze „w pozostałych widmach zmierzonych supersieci nie zaobserwowano linii rezonansowej, a same widma wyglądały podobnie do tego zaprezentowanego dla próbki LY105”. Jak się zorientowałam jednak czytając opis tego eksperymentu w publikacji w Appl. Phys. Letters, widma te wyglądały inaczej w pozostałych wielowarstwach i dla innych częstotliwości pomiaru, tzn. nie obserwowano tam maksimum absorpcji mikrofalowej.

Mimo szeregu wymienionych powyżej uwag krytycznych, uważam, że rozprawa doktorska przedstawia wiele interesujących wyników, które są nowe i ważne. Stwierdzam, że praca spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim. W związku z tym wnoszę o dopuszczenie mgr Werner-Malento do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Monika Ceylan