

Prof. dr hab. Tadeusz Domański  
Zakład Teorii Fazy Skondensowanej,  
Instytut Fizyki, Uniwersytet  
M. Curie-Skłodowskiej w Lublinie

15 lipca 2015 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej pani magister Iryny Zaytsevej  
pt. „**Przejście nadprzewodnik-izolator w wybranych warstwach  
nadprzewodników konwencjonalnych i wysokotemperaturowych**”

Przedłożona rozprawa doktorska dotyczy zagadnienia przejścia ze stanu nadprzewodzącego do izolatorowego, które jest aktualnie intensywnie badane w fizyce ciała stałego i układach ultrazimnych gazów atomowych. Praca ma charakter doświadczalny i została przygotowana w Zespole Fizyki Materiałów Silnie Skorelowanych Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod kierunkiem prof. dr hab. Marty Z. Cieplak.

Na treść rozprawy doktorskiej składa się 5 rozdziałów oraz wprowadzenie (w języku angielskim i polskim), podsumowanie wyników i szczegółowa bibliografia omawianego zagadnienia. Dwa pierwsze rozdziały dostarczają ogólnych informacji o izolatorach, nadprzewodnikach i możliwości bezpośredniego przejścia pomiędzy nimi. Do zbadania takiego przejścia wykorzystano zarówno nadprzewodniki klasyczne (trójwarstwy Si/Nb/Si) jak też ceramiki nadprzewodników wysokotemperaturowych  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Rozdział 3 opisuje technologię otrzymywanych próbek oraz użyte techniki pomiarowe. Zasadnicze wyniki zostały natomiast zebrane i szczegółowo przedyskutowane w rozdziałach 4 oraz 5.

W pierwszym rozdziale Doktorantka przedstawiła koncepcję izolatorów pasmowych i skonfrontowała z izolatorami typu Motta (zaindukowanych silnym odpychaniem kulombowskim pomiędzy elektronami) oraz typu Andersona (w wyniku lokalizacji spowodowanej nieporządkiem). Omówiła następnie cechy stanu nadprzewodzącego, ze zwróceniem uwagi na fononowe, magnonowe lub inne mechanizmy odpowiedzialne za tworzenie par elektronowych. W zależności od relacji między głębokością wnikania pola magnetycznego  $\lambda$  i długością koherencji  $\xi$  wyróżniła nadprzewodniki I i II rodzaju. Przedstawiła charakterystykę stanu mieszanego, który realizuje się w nadprzewodnikach II rodzaju pomiędzy dolnym i górnym polem krytycznym. Pomiarów doświadczalnych obecnej pracy doktorskiej zostały przeprowadzone dla takich właśnie nadprzewodników II rodzaju z wykorzystaniem cienkich warstw niobu (gdzie  $\xi \leq \lambda$ ) i ceramiki  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (gdzie  $\xi \ll \lambda$ ). W dalszej części Doktorantka przedstawiła procesy, które powodują przejście ze stanu nadprzewo-

dzącego do fazy normalnej (w szczególności do izolatora). Takimi czynnikami mogą być: koncentracja nośników, stopień nieporządku, ograniczona rozmiarowość (grubość) próbki albo zewnętrzne pola elektryczne lub magnetyczne. Autorka zwróciła szczególną uwagę na wpływ pola magnetycznego (odpowiedzialnego za magnetoopór) oraz rozmiarowości (zmniejszanie grubości próbki powoduje zwykle wzrost oporu wskutek fluktuacji fazy parametru porządku). W opisie teoretycznym wyróżnia się zazwyczaj dwa mechanizmy zaniku stanu nadprzewodzącego: 1) amplitudowy – związany z rozrywaniem par elektronowych, 2) fazowy – związany z randomizacją fazy parametru porządku. Doktorantka określiła je jako „fermionowy” i „bozonowy”. Uważam takie określenia za niezbyt precyzyjne, ponieważ oba mechanizmy realizują się w układach elektronów (lub dziur) podlegających statystyce fermionowej. Co więcej, w rzeczywistych układach fizycznych mechanizm amplitudowy i fazowy są współzależne, gdyż amplituda i faza parametru porządku są wielkościami kanonicznie sprzężonymi i podlegają zasadzie nieokreśloności Heisenberga. Jest to wyłącznie zarzut natury semantycznej. Doktorantka przeprowadziła rzetelny przegląd nietrywialnych interpretacji teoretycznych, opartych m.in. na koncepcji dualizmu wir-ladunek, izolatora zlokalizowanych par Coopera, przejścia Berezinskiego-Kosterlitz-Thoulessa oraz przytoczyła nietrywialne oszacowania diagramowe (Aslamasova-Larkina, Maki-Thompsona itp.) stosowalne w pobliżu temperatury krytycznej.

W kolejnych rozdziałach 2 i 3 zarysowano cel oraz przedmiot badań a także opisano szczegóły technologii uzyskiwania próbek. Do analizy przejścia nadprzewodnik-izolator Doktorantka wybrała klasyczny nadprzewodnik pierwiastka Nb w postaci cienkich warstw. Dla materiału litego (*bulk*) temperatura krytyczna wynosi 9,2 K. Wraz ze zmniejszaniem grubości temperatura krytyczna niobu ulega redukcji, zaś opór stanu normalnego silnie wzrasta. Aby uzyskać jednorodność w całej grubości należało unikać interdyfuzji, dlatego próbki przygotowywano w temperaturze pokojowej lub nieco wyższej. Warstwy niobowe oraz trójwarstwy Si/Nb/Si były wykonane na Uniwersytecie Johna Hopkinsa (USA) za pomocą magnetronowego rozpylania jonowego w komorze z wysoką próżnią. Schemat tej metody ilustruje rysunek 3.1.

Drugim materiałem użytym do badania przez Doktorantkę był nadprzewodnik wysokotemperaturowy  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Diagram fazowy (pokazany na rysunku 2.4) wykazuje nadprzewodnictwo w zakresie domieszkowania strontem od około 7 do 25 procent. Dla próbek o zawartości strontu  $x=0,048$  i  $x=0,051$  zbadano przejście izolator-nadprzewodnik zaindukowane napięciem w płaszczyznach  $\text{CuO}_2$ . Do uzyskania nadprzewodnika lantanowego wykorzystano metodę ablacji laserowej. Warstwy osadzano epitaksjalnie na podłożach monokryształu  $\text{SrLaAlO}_4$  i innego monokryształu mieszanego o znacznej różnicy stałej sieci w prównaniu do nadprzewodnika.

Oba typy próbek poddano analizie metodą spektroskopii mas jonów wtórnych (SIMS) za pomocą przyrządu CAMYCA IMS 6-F. Warstwy o submikrometrowej grubości zbadano również transmisyjnym mikroskopem elektronowym Titan CUBED 80-300. Analizę struk-

tury krystalograficznej wykonano za pomocą dyfraktrometru Philips XPert MRD z lampą o długości promieniowania 1,540598 Å. Doktorantka przeprowadziła analizę charakterystyk transportowych, korzystając z różnych zestawów pomiarowych w zależności od zakresu temperatur i pola magnetycznego. Pomiary napięcia Halla realizowano w laboratorium ON 2.4 Instytutu Fizyki PAN oraz w laboratorium Ecole Polytechnique Palaiseau (Francja).

Zasadnicze wyniki pomiarów doświadczalnych zostały opisane w rozdziałach 4 i 5. W pierwszym z nich Doktorantka przedstawiła charakterystyki oporu w zależności od temperatury, pola magnetycznego i od grubości warstw niobu. W przypadku próbek bez krzemowej warstwy ochronnej stwierdzono przejście ze stanu nadprzewodzącego do metalicznego, czyli nie obserwowano przejścia nadprzewodnik-izolator z powodu silnego utleniania powodującego amorfizację próbek. W dalszej części rozdziału 4 Doktorantka analizowała właściwości cienkich warstw niobu osadzonych pomiędzy warstwami ochronnymi krzemu, które ograniczały dyfuzję tlenu w głąb próbki. Grubość warstwy niobowej zmieniano od 50 do 1,1 nm, zaś grubość warstw ochronnych wynosiła 10 nm. Analiza strukturalna trójwarstw Si/Nb/Si wykazała, że próbki o grubości Nb powyżej 6 nm były polikrystaliczne natomiast cieńsze próbki były w stanie amorficznym lub mieszanym (co ilustruje rysunek 4.8). Pomiary oporu (na jednostkę powierzchni) wskazały szybki zanik temperatury krytycznej ze zmniejszaniem grubości warstwy niobu (rysunek 4.10). Takie zachowanie Autorka zinterpretowała w ramach teorii Finkel'steina. Zmianę współczynnika Halla od grubości warstwy niobu zmierzono dwiema różnymi metodami. Obie metody wykazały zmianę znaku współczynnika Halla (na ujemną) dla warstw o grubości poniżej 4 nm. Najprawdopodobniej przyczyną zmiany znaku nośników był wpływ amorfizacji na strukturę pasmową lub wzmocnienie roli rozpraszania elektronowego.

Bardzo interesujące wyniki zebrano w podrozdziale 4.2.4, gdzie przedstawiono dowody przejścia nadprzewodnik-izolator zaindukowanego polem magnetycznym dla próbek o różnych grubościach niobu. Wpływ grubości warstwy Nb na wartość krytyczną pola magnetycznego  $B_c$  bardzo ładnie ilustruje rysunek 4.16. Doktorantka podjęła również próbę oszacowania wykładników krytycznych w wyrażeniu na pochodną  $\delta R/\delta B$  w punkcie  $B_c$ , stwierdzając silny wzrost ultracienkich warstw od polikrystalicznych do amorficznych. W dalszej części zbadano energię aktywacji. Dla próbek polikrystalicznych występuje przejście od stanu szkła do stanu cieczy wirowej, natomiast w próbkach amorficznych nie realizuje się całkowite kotwiczenie wirów. W podrozdziale 4.2.6 analizowano rolę efektów fluktuacyjnych na zmianę przewodnictwa próbek w funkcji pola magnetycznego i temperatury. Na tej podstawie oszacowano efektywny wkład do czasu relaksacji pochodzący od fluktuacji fazy par Coopera ( $\tau_\phi$ ). W niskich temperaturach dominującą rolę odgrywają oddziaływania elektron-elektron natomiast przy wyższych temperaturach aktywowany jest mechanizm fonowy. Autorka przeanalizowała powody ujemnego magnetooporu - prawdopodobnie jest to rezultat częściowej redukcji stanów jednoelektronowych wokół energii Fermiego (tzn. *pseudoszczeliny*) spowodowanej obecnością niekoherentnych par.

Kolejna zasadnicza część pracy doktorskiej (rozdział 5) opisuje charakterystyki dwóch próbek  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  o koncentracji strontu  $x = 0,048$  oraz  $x = 0,051$ . Pod wpływem zmniejszania grubości próbek w zakresie od 290 do 28 nm dochodziło do zmiany stałych sieci: stała  $c$  (międzyplaszczynowa) wzrastała natomiast stała  $a$  (wewnątrz płaszczyzn  $\text{CuO}_2$ ) ulegała zmniejszeniu. W przypadku najcieńszych próbek względna zmiana długości wyniosła odpowiednio 0,79 i 0,82 %. Naprężenie wygenerowane w płaszczyznach  $\text{CuO}_2$  indukowało w konsekwencji przejście z wyjściowego stanu izolatorowego do stanu nadprzewodzącego, lub ściślej rzecz ujmując do stanu kwazi-nadprzewodzącego. Stan ten przejawiał się dużym spadkiem oporu w pewnej charakterystycznej temperaturze  $T_c^{on}$ , poniżej której występował pewien opór resztkowy. Doktorantka zasugerowała, że przyczyną nieznikającego oporu resztkowego mogą być: słabe kotwiczenie par wir-antywir i/lub wzmocniony wpływ nieporządku w ultracienkich warstwach. Oczywiście oba wymienione czynniki mogą mieć znaczenie. Moim jednak zdaniem decydującą rolę odgrywają tutaj kwantowe fluktuacje fazy parametru porządku (czyli fazy funkcji falowej par elektronowych). Dla układów o zredukowanej wymiarowości wiadomo, że fluktuacje fazy są bardzo silne.  $T_c^{on}$  mogłaby więc oznaczać temperaturę krytyczną powstawania par (*onset of pairing*), zaś pojawienie się stanu koherentnych (zgodnych w fazie) par elektronowych realizowałoby się dopiero poniżej innej temperatury krytycznej  $T_c^{coh} < T_c^{on}$ , nawet z dopuszczalnym scenariuszem  $T_c^{coh} = 0$ .

Bez względu na konkretną interpretację oporu resztkowego za szczególnie cenną uważam obserwację wzrostu temperatury  $T_c^{on}$  od naprężenia. Wynik pokazany przez Doktorantkę na rysunku 5.4(b) jednoznacznie wskazuje na konstruktywny wpływ ciśnienia wewnątrz płaszczyzn tlenowo-miedziowych na powstawanie par elektronowych. Odpowiednie charakterystyki zależności oporu od temperatury zostały zilustrowane na rysunku 5.5. Wpływ pola magnetycznego zbadano dla próbki o zawartości strontu  $x = 0,048$  i grubości  $d = 142,5$  nm. Pole magnetyczne powoduje poszerzenie przejścia w stan (kwazi)nadprzewodzący i jednocześnie silnie redukuje temperaturę  $T_c^{on}$ . W odróżnieniu od cienkich warstw Si/Nb/Si w tym przypadku nie zaobserwowano przecinania się izoterm.

Uważam, że rozprawa doktorska pani mgr Iryny Zaytsevej przedstawia bogaty materiał badawczy dla cienkowarstwowych próbek klasycznego nadprzewodnika niobu oraz wysokotemperaturowego nadprzewodnika  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  o zawartości strontu  $x = 0,048$  i  $x = 0,051$ . W przypadku trójwarstw Si/Nb/Si Doktorantka stwierdziła przejście nadprzewodnik-izolator zaindukowane zmniejszaniem grubości warstw Nb wraz z jednoczesnym wzrostem amorfizacji próbek. Natomiast dla związku lantanowego o wyjściowej stechiometrii stanu izolatorowego wykazała pojawienie się przejścia do fazy (kwazi)nadprzewodzącej zaindukowanej wzrostem naprężenia w płaszczyznach  $\text{CuO}_2$ . Oba aspekty przeprowadzonych badań są wartościowe i warto je nadal rozwijać. Sugerowałbym np. zbadanie diamagnetycznych właściwości  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  poniżej  $T_c^{on}$ , oczekując anomalnego stanu Meissnera o zredukowanej sztywności (*superfluid stiffness*) obserwowalnego w

zależności magnetyzacji od pola magnetycznego i temperatury. W kontekście nadprzewodników konwencjonalnych chciałbym natomiast wskazać, że redukując grubość próbek do kilku monowarstw atomowych były obserwowane efekty kwantowego efektu rozmiarowego (*quantum size effect*), przejawiającego się w oscylacjach temperatury krytycznej względem grubości próbki. Poprzez ograniczenie amorfizacji niobu może udałoby się zaobserwować podobne zjawisko w ultracienkich warstwach Si/Nb/Si.

Od strony cdytorskiej praca doktorska nie budzi poważniejszych zastrzeżeń. Poza nielicznymi błędami literowymi chciałbym wskazać jedynie następujące uwagi krytyczne: 1) w zdaniu powyżej wzoru (1.1) zamiast *urojonego* parametru porządku Doktorantka miała przypuszczalnie na myśli *zespolony* parametr porządku, 2) w języku polskim liczby dziesiętne powinny być zapisywane z użyciem przecinka, tymczasem Autorka rozprawy stosowała konwencję anglojęzyczną (oddzielając część całkowitą od ułamkowej za pomocą kropki). Pomimo tych zastrzeżeń uważam, że rozprawa została przygotowana bardzo starannie. Zarówno w rozdziałach wstępnych jak też w części opisującej oryginalne wyniki Doktorantki organizacja tekstu jest przejrzysta i opatrzona pomocnymi podsumowaniami.

Wyniki uzyskane dla cienkich warstw niobu były prezentowane przez Doktorantkę w postaci komunikatów ustnych podczas: Seminarium Magnetyzmu i Nadprzewodnictwa (IF PAN, Warszawa 2014), IV Międzynarodowej Konf. Nadprzewodnictwa i Magnetyzmu (Antalya, Turcja 2014) oraz E-MRS (Politechnika Warszawska, 2014). Dorobek publikacyjny Doktorantki obejmuje 10 artykułów, w tym jedną pracę w *Physical Review B*.

W podsumowaniu stwierdzam, że niniejsza rozprawa spełnia zwyczajowe i formalne wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie o stopniach i tytułach naukowych. Przekazuję więc wniosek do Rady Instytutu Fizyki PAN w Warszawie o dopuszczeniu magister Iryny Zaytsevej do dalszych etapów przewodu i publicznej obrony Jej doktoratu.

Jacek Domański