

Warszawa, 28.IX.2015

Prof. dr hab. Andrzej Wiśniewski  
Instytut Fizyki PAN, Warszawa

**Recenzja pracy doktorskiej mgr Iryny Zaytsevej pod tytułem: „Przejście nadprzewodnik-izolator w wybranych warstwach nadprzewodników konwencjonalnych i wysokotemperaturowych” wykonanej w Instytucie Fizyki PAN pod kierunkiem prof. dr hab. Marty Z. Cieplak**

**Przedmiot i cel badań**

Przejście nadprzewodnik-izolator – zjawisko, które było badane w recenzowanej pracy doktorskiej – jest pod wieloma względami intrygujące. Pomimo że jest przedmiotem prac, zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych, od szeregu lat nie w pełni je rozumiemy. Gdy obiektem badań są cienkie warstwy można mieć wpływ na przebieg tego zjawiska, czy wręcz je indukować, zmieniając takie parametry jak koncentracja nośników, nieporządek (stopień zdefektowania) w próbce, grubość warstwy i związany z tym wpływ naprężenia związanego z oddziaływaniem warstwy z podłożem. Wpływ na przejście nadprzewodnik-izolator ma też zewnętrzne pole magnetyczne i elektryczne.

Przedmiotem badań w recenzowanej rozprawie były przede wszystkim trójwarstwy Si/Nb/Si, w których krzem pełnił rolę warstwy ochronnej, jego grubość była ustalona i wynosiła 10 nm. Natomiast grubość warstwy niobu zmieniała się od 50 do 1.1 nm. W pierwszym odruchu można by uznać, że wybór takiego obiektu badań jest dosyć ryzykowny. Niob i jego stopy, zarówno w postaci próbek objętościowych jak i cienkich warstw, są bardzo intensywnie badane od szeregu lat. Czy można się więc spodziewać nowych, ciekawych wyników? Rezultaty prezentowane w recenzowanej rozprawie pokazują, że zdecydowanie tak.

Badane były także cienkie warstwy nadprzewodnika wysokotemperaturowego  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) o zawartości strontu  $x = 0,048$  i  $0,051$ . Wybór składu wynikał z faktu, iż przejście metal izolator w objętościowych próbkach tego związku zachodzi, gdy  $x \approx 0,05$ . Wiadomo, z bogatej literatury, że w cienkich warstwach LSCO niedopasowanie stałych sieci podłoża i osadzanego związku prowadzi do powstawania naprężenia (rozciągającego lub ściskającego), które silnie wpływa na wartość temperatury krytycznej  $T_c$ . Głównym celem tej

części pracy było zbadanie przejścia nadprzewodnik-izolator, które zostaje wymuszone naprężeniem w płaszczyźnie krystalograficznej  $a$ - $b$ .

Warto zauważyć, że zestawienie w jednej pracy wyników badań cienkich warstw Nb i LSCO uwypukliło ciekawe różnice pomiędzy nimi: w warstwach niobu zmniejszanie grubości warstwy prowadzi do zaniku nadprzewodnictwa, natomiast w przypadku warstw LSCO z  $x = 0,048$  i  $0,051$ , jeśli jest ona wystarczająco cienka, na skutek naprężenia pochodzącego od podłoża nadprzewodnictwo pojawia się.

Podsumowując, zarówno problem fizyczny, który był badany w rozprawie doktorskiej, jak i warstwy, które były przedmiotem badań zostały dobrze wybrane. Pozwoliło to na uzyskanie szeregu nowych, ważnych wyników, które istotnie zwiększają naszą wiedzę o naturze przejścia nadprzewodnik-izolator i właściwościach cienkich warstw Nb i LSCO. Tak więc, spełnione zostały z powodzeniem wymagania stawiane pracom doktorskim, co wykaże bardziej szczegółowo poniżej.

### **Wyniki prezentowane w rozprawie**

Nie będę omawiał szczegółowo trzech pierwszych rozdziałów. Zawierają one wstęp literaturowy, omówienie właściwości niobu i nadprzewodnika  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , opis technologii otrzymywania cienkich warstw i ich charakteryzacji oraz opis metod pomiarowych. Można uznać, że stanowią dobry wstęp do najważniejszej części rozprawy, czyli przedstawienia wyników eksperymentalnych i ich interpretacji.

Rezultaty badań cienkich warstw niobu, opisane obszernie w rozdziale 4 (36 stron), stanowią trzon rozprawy. Rozdział ten zawiera szereg nowych wartościowych wyników, które pokrótce omówię. Jak już wspomniałem, badane były przede wszystkim trójwarstwy Si/Nb/Nb. Zostały one (jak również monowarstwy niobu) osadzone metodą magnetronowego rozpraszania jonowego w The John Hopkins University w USA. Wyniki badań Autorki, również zamieszczone w rozprawie, pokazały, że warstwy niobu bez krzemowej warstwy ochronnej ulegają silnemu utlenianiu, które powoduje zanik nadprzewodnictwa. Magister Zaytseva zdecydowała się więc skupić na badaniach trójwarstw Si/Nb/Si. Należy podkreślić, że zostały one bardzo starannie scharakteryzowane: przeprowadzono pomiary dyfrakcji rentgenowskiej, badania mikrostrukturalne (HRTEM), badania składu metodą SIMS. Przeprowadzone zostały szczegółowe badania strukturalne i transportowe. Pozwoliły one na stwierdzenie, że grubsze warstwy są polikrystaliczne lecz w miarę zmniejszania ich grubości  $d$ , warstwy cieńsze niż około 3,3 nm są już amorficzne. Jednocześnie monotonicznie maleje ich temperatura krytyczna. Pomiary współczynnika Halla,  $R_H$ , pokazały intrygujący efekt: ze

zmniejszaniem grubości warstwy, początkowo wartość  $R_H$  rośnie, następnie dla warstw, które stają się amorficzne ( $d \approx 3,3$  nm) zaczyna maleć i w najcieńszych warstwach ( $d < 2$  nm) zmienia znak na ujemny. Zmiana znaku współczynników Halla w cienkich warstwach Nb nie była przedtem obserwowana. Wyniki te okazały się na tyle ważne dla szerszego środowiska fizyków, że zostały opublikowane w Physical Review B jako tzw. Rapid Communication. Należy podkreślić, że Autorka wskazała kilka przyczyn, które mogą prowadzić do zmiany znaku  $R_H$ , są to: rozpraszanie na granicach warstwy i ziaren związane z amorfizacją próbki, modyfikacja struktury pasmowej w amorficznym niobie, nie można również wykluczyć obecności ultracienkiej warstwy NbSi, która „dawałaby o sobie znać” wyraźniej w cienkich warstwach. W rozdziale 4 przedstawiono również wyniki pomiaru oporu w zakresie temperatur poniżej 1 K (do 50 mK) i w silnych polach magnetycznych (do 14 T). Te niestandardowe pomiary umożliwiły otrzymanie szeregu nowych, interesujących wyników. Stwierdzono, że pole magnetyczne wywołuje w warstwach o grubości poniżej 11 nm przejście ze stanu nadprzewodzącego do stanu silnie nieuporządkowanego metalu. Autorka przeprowadziła szczegółową analizę zależności oporu od pola magnetycznego dla różnych temperatur (m.in. wykazała skalowanie magnetooporu zgodne z przewidywaniami teorii bozonowej), która wskazuje na występowanie kwantowego przejścia fazowego. Analizując wyniki pomiarów magnetooporu magister Zaytseva zaobserwowała występowanie różnic w zachowaniu współrzędnych określających punkt przecięcia izoterm oraz wartości iloczynu wykładników krytycznych w zależności od grubości warstwy. O ile w grubszych (polikrystalicznych) warstwach obie te wielkości mają stałą wartość, to w cieńszych (amorficznych) warstwach wartość pola, w którym obserwuje się przecięcie się izoterm ( $B_c$ ) maleje, natomiast iloczyn wykładników krytycznych rośnie w miarę zmniejszania grubości warstwy. Takie zachowanie tych wielkości Autorka wytłumaczyła, w moim przekonaniu słusznie, wzrostem nieporządku w warstwach amorficznych. Ponieważ mgr Zaytseva w ultracienkich warstwach amorficznych w niskich temperaturach zaobserwowała nasycenie oporu w słabych polach magnetycznych, zadała sobie pytanie o zachowanie sieci wirów w badanych warstwach. Po odkryciu nadprzewodników wysokotemperaturowych na bazie miedzi okazało się, że stan mieszany w nadprzewodnikach II rodzaju ma dużo bogatszą strukturę niż sądzono. Można wyróżnić kilka faz: fazę szkła Bragga, fazę szkła nieuporządkowanego, fazę cieczy wirów. Konstatacja tego faktu spowodowała bardziej szczegółową analizę zachowania sieci wirów w nadprzewodnikach niskotemperaturowych. W nadprzewodnikach tych, ze względu na niższą  $T_c$  mamy oczywiście do czynienia z dużo niższą energią aktywacji termicznej sieci wirów, niemniej stan mieszany ma również złożoną

strukturę. Wyniki przedstawione w pracy (pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych) pokazały, że w polikrystalicznych próbkach, w których opór spada do zera, występuje przejście od fazy szkła do fazy cieczy wirów. Natomiast w ultracienkich warstwach amorficznych, wykazujących niezerowy opór, nie jest możliwe zakotwiczenie wirów, co może być wynikiem aktywacji wirów przez fluktuacje kwantowe.

Rozdział 5, stosunkowo krótki (10 stron), który poświęcony jest badaniom warstw  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  pozostawia pewne poczucie niedosytu. Oczywiście na właściwości transportowe cienkich warstw ma wpływ szereg czynników; niedopasowanie podłoża i warstwy, odstępstwa od stechiometrii, które szczególnie dla zawartości strontu na pograniczu przejścia metal-izolator mogą mieć duże znaczenie. Dodatkowym czynnikiem, zawsze obecnym przy badaniach nadprzewodników wysokotemperaturowych na bazie miedzi, są odstępstwa od optymalnej zawartości tlenu. Wszystko to powoduje, że trudno jest o jednoznaczną interpretację fizyczną otrzymanych wyników, raczej można mówić jakie czynniki mogą mieć większy wpływ na obserwowane zjawiska. Tak też jest w przypadku wyników prezentowanych w tym rozdziale. Można sądzić, że interpretacja wyników byłaby łatwiejsza, gdyby badane próbki miały lepiej określoną (optymalną) zawartość tlenu. Autorka zauważyła ciekawe zjawisko przejścia metal-izolator indukowanego zmniejszaniem grubości warstwy (de facto naprężeniem pochodzącym od podłoża). Stwierdziła także obecność w objętości próbki obszarów nienadprzewodzących, które jej zadaniem powstały na skutek nierównomiernego naprężenia. Przyczyną jednak równie dobrze może być różna zawartość tlenu w różnych obszarach próbki. Poruszę te kwestię poniżej, w pytaniach do Autorki rozprawy. Należy natomiast z uznaniem podkreślić, że wykazała ona duży krytycyzm przy analizie wyników i miała pełną świadomość, jak wiele czynników ma wpływ na obserwowane zjawiska.

Podsumowujący komentarz związany z tym rozdziałem: zawiera on szereg ciekawych wyników, uważam że badania warstw o takim składzie zdecydowanie warto kontynuować, jednak używając do pomiarów próbek o optymalnej zawartości tlenu – wnioski z badań będą wtedy bardziej jednoznaczne.

W dalszej części recenzji wymienię kwestie, które moim zdaniem wymagają pewnej dyskusji w czasie publicznej obrony.

**Uwagi merytoryczne, do których chciałbym, żeby Doktorantka odniosła się w czasie obrony:**

1. W krótkich podsumowaniach, które pojawiają się w kilku miejscach pracy (np. str. 39, 45, 58) Autorka wypunktowuje swoje najważniejsze wyniki – oczywiście bardzo dobrze, że tak robi. Brakuje jednak odniesienia do innych, znanych z literatury wyników. Podam tylko trzy przykłady, choć jest ich więcej. W podsumowaniu na str. 39 jest zdanie: „... ultracienkie warstwy Nb dla  $d < 3,9$  nm są amorficzne”, na str. 45, jest zdanie: „Nadprzewodnictwo zanika dla warstw (*niobowych – dopisek AW*) o grubościach mniejszych niż 1,3 nm, ale w warstwie  $d = 1,2$  nm obserwuje się fluktuacje nadprzewodzące”, czy na stronie 58: „Pole magnetyczne wywołuje w próbkach o grubości  $d < 11,3$  nm przejście od stanu nadprzewodzącego do stanu silnie nieuporządkowanego metalu.” Czy te obserwacje odzwierciedlają „obiektywne prawa przyrody”, czy też dostarczają nam wiedzy o warstwach badanych przez Autorkę, wytworzonych z wykorzystaniem konkretnej technologii? Sugeruję, żeby mgr Zaytseva albo tak przygotowała swoją prezentację w czasie publicznej obrony, żeby jasna była odpowiedź na takie pytania, albo żeby zrobiła to w odniesieniu do kilku najważniejszych wyników, o których pisze w swojej pracy doktorskiej w trakcie odpowiedzi na pytania recenzentów. Oczywiście, jeżeli wyniki jej i innych autorów różnią się istotnie, proszę o komentarz.
2. Nie jest dla mnie jasne dlaczego warstwy LaSrCuO badane w tej pracy były wytwarzane w sposób, który nic gwarantował ich optymalnego dotlenienia (były schładzane w tlenie bez dodawania ozonu). Jak rozumiem, na podstawie literatury, Autorka wiedziała, że może to prowadzić do istotnego obniżenia wartości  $T_c$  w stosunku do próbek objętościowych i prawdopodobnie pewnego rozrzutu wartości  $T_c$  w różnych częściach warstwy, a także rozrzutu wartości naprężenia dla warstw o ustalonej grubości. W sposób oczywisty utrudnia to interpretację uzyskanych wyników. Czy istniały jakieś powody (technologiczne?), które uniemożliwiały optymalizację zawartości tlenu (temperatury krytycznej)?

Drobne uwagi krytyczne:

1. We wstępie Autorka powinna być bardziej precyzyjna: o tym czy nadprzewodnik jest pierwszego, czy drugiego rodzaju decyduje nie kryterium  $\kappa < (\text{lub } >) 1$  (str. 4 i 5) lecz  $\kappa < (\text{lub } >) 1/\sqrt{2}$ .
2. Na stronie 33 jest zdanie: „Widać, że zawartość tlenu na krawędziach warstwy jest bardzo wysoka i maleje w miarę przesuwania się w głąb warstwy”. O ile wyniki

prezentowane na Rys. 4.1 a, (znajdującym się na tej stronie) potwierdzają to spostrzeżenie, to wyniki prezentowane na Rys. 4.1 b i c, już nie.

3. Podpis pod Rys. 4.5: zamiast „... trójwarstwy Si/Nb/Si o grubości  $d = 500 \text{ \AA}$ ” powinno być: „...trójwarstwy z warstwą Nb grubości  $d = 500 \text{ \AA}$ ”.
4. Str. 23: „Do osadzania najcieńszych próbek ( $d < 1 \text{ nm}$ ) używano ...”. Czy takie warstwy były rzeczywiste osadzone?, nie wspomina się o nich w rozprawie.

Warstwa językowa pracy nie budzi większych zastrzeżeń. Zdarzają się pewne lapsusy językowe. Zdaję sobie sprawę, że język polski nie jest językiem ojczystym Autorki, dlatego ograniczę się do kilku przykładów. Za niezręczny uważam termin „słabo nieuporządkowany”, zajmuje mi dobrych kilka chwil uświadomienie sobie co ten termin oznacza. Czy nie lepiej było by pisać np. o układach z małym (lub dużym) nieporządkiem? Inne przykłady: (we wstępie): „duży magnetoopór po stronie izolującej przejścia” czy „Dla takich próbek pracuje teoretyczny model perkolacyjny”.

#### **Wnioski końcowe**

Niezależnie od pewnych uwag krytycznych, uważam recenzowaną pracę za bardzo wartościową. Przedstawione wyniki pozwalają na zdecydowanie lepsze zrozumienie natury przejścia stan nadprzewodzący-stan izolatorowy, zarówno w cienkich warstwach niobowych jak i w cienkich warstwach nadprzewodnika wysokotemperaturowego  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Co bardzo ważne, Autorce udało się badając cienkie warstwy niobowe – mogło by się wydawać obiekty dobrze poznane i przebadane – zaobserwować, niemonotoniczną zmianę znaku współczynnika Halla w miarę zmniejszania grubości warstwy, a w szczególności zmianę znaku na ujemny w ultracienkich warstwach. Zasugerowano również przekonującą interpretację tego zjawiska. Moim zdaniem jest to najciekawszy wynik recenzowanej rozprawy.

Uważam, że praca całkowicie spełnia wymogi przewidziane odpowiednią ustawą. Wnoszę o dopuszczenie mgr Iryny Zaytsevej do publicznej obrony.

*Andrzej Kisielecki*