



---

Prof. dr hab. Inż. Maria Gazda  
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej  
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej  
Politechnika Gdańska

### **Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Artema Lynnyka**

Pt. „The investigations of superconducting state properties of selected cuprates and iron chalcogenides, including those intercalated with organic compounds”

#### **1. Informacje ogólne**

Rozprawa doktorska mgr. inż. Artema Lynnyka jest poświęcona wybranym właściwościom stanu nadprzewodzącego związków na bazie miedzi  $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$  i żelaza  $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Fe}_y\text{Se}_z\text{S}_{1-z})$  badanym za pomocą magnetometrii SQUIDowej z wykorzystaniem zarówno techniki zmiennoprądowej, jak i stałoprądowej. Artem Lynnyk przygotował rozprawę doktorską pod opieką promotora prof. dr hab. Romana Puźniaka w Oddziale Fizyki Magnetyzmu w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie. Praca stanowi wkład do opisu właściwości stanu nadprzewodzącego dwóch różnych grup materiałów w związku z czym przyczynia się do rozwoju badań podstawowych.

#### **2. Ocena układu pracy, informacja o jej poszczególnych częściach**

Praca składa się z sześciu głównych rozdziałów poprzedzonych streszczeniem, listą skrótów i prezentacją tematyki pracy. W dalszej części zamieszczono również bibliografię i listę publikacji i prezentacji konferencyjnych Autora. Rozdziały pierwszy, drugi i trzeci obejmują odpowiednio wstęp teoretyczny, opis metodologii stosowanej do charakteryzowania stanu nadprzewodzącego, metod badawczych i aparatury. Rozdziały 4 i 5 stanowią główną część pracy i zawierają motywację, opis wytwarzania, wyniki, dyskusję wyników i podsumowanie badań związków odpowiednio  $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$  i  $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Fe}_y\text{Se}_z\text{S}_{1-z})$ . W rozdziale szóstym znajduje się bardzo krótkie podsumowanie.

#### **3. Ocena zawartości merytorycznej pracy**

##### **3.1 Ocena zastosowanego piśmiennictwa**

Wstęp teoretyczny opracowany przez Artema Lynnyka częściowo znajduje się w rozdziale wstępnym „Topic Presentation” a częściowo w rozdziale I. Również rozdział II można częściowo uznać za część literaturową. Wstęp teoretyczny obejmuje zagadnienia, pojęcia i opis metodologii służących do charakteryzowania stanu nadprzewodzącego a w szczególności opisu wpływu pola magnetycznego na nadprzewodniki. Część tekstu to wiadomości podręcznikowe, na szczęście, większą część Autor poświęcił głębszemu opisowi wykazując się przy tym wiedzą dotyczącą tematyki rozprawy. Wstęp teoretyczny został przygotowany w oparciu o 77 pozycje, natomiast cała praca wykorzystuje 145 pozycji

literaturowych. Źródła literaturowe, za wyjątkiem dwóch pozycji w języku polskim, obejmują materiały opublikowane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Literatura została wybrana prawidłowo, jest wyczerpująca i zawiera źródła pochodzące z okresu od 1911 do 2023 roku.

### 3.2 Cel pracy

Cel pracy został sformułowany jako określenie parametrów stanu nadprzewodzącego i skonstruowanie diagramów fazowych materiałów o składach  $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$  oraz  $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Fe}_y\text{Se}_z\text{S}_{1-z})$  należących odpowiednio do grupy nadprzewodników miedziowo-tlenowych i do grupy nadprzewodników żelazowych.

### 3.3 Zastosowane metody badawcze

1) W celu realizacji pracy Autor wytworzył próbki dwóch grup nadprzewodników, zastosował przy tym dwie różne metody syntezy. Materiał z grupy  $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$  został wytworzony metodą wysokociśnieniowej reakcji w fazie stałej, natomiast  $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Fe}_y\text{Se}_z\text{S}_{1-z})$  metodą solwotermalną.

2) Badania dyfrakcyjne, które zostały przeprowadzone w celu określenia składu fazowego i wyznaczenia parametrów komórki elementarnej otrzymanych związków. Nawiasem mówiąc, dlaczego Autor korzystał z dwóch różnych dyfraktometrów, skoro oba wykorzystywały linię  $\text{CuK}\alpha$ ?

3) Zmienne- i stałoprądowe magnetometryczne pomiary namagnesowania w funkcji temperatury i pola magnetycznego, na podstawie których Autor wyznaczył gęstość prądu krytycznego, pole krytyczne i granicę nieodwracalności.

Stwierdzam, że metody badawcze wybrane w ramach pracy doktorskiej Artema Lynnyka są właściwe i pozwoliły na realizację celów pracy.

### 3.3 Ocena wyników i omówienia wyników badań

Uważam, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Artema Lynnyka zawiera wyniki, które są rezultatem systematycznych i samodzielnych badań nadprzewodników należących do dwóch grup materiałów. Badania właściwości magnetycznych zostały przez Autora przeprowadzone w sposób profesjonalny oraz, co ważne, wszechstronnie przeanalizowane i przedyskutowane. Wyniki badań magnetycznych, które stanowią główną treść pracy oraz ich interpretacja i dyskusja nie budzą wątpliwości. W przypadku nadprzewodnika Cu-1234 Autor wyznaczył  $H_{c2}(T)$ ,  $H_{irr}(T)$ ,  $H_{c1}(T)$ , wyznaczył lub oszacował gęstość wewnątrz- i międzyziarnowego prądu krytycznego w zakresie temperatury od około 80 K do temperatury krytycznej. Stwierdził też, że pole nieodwracalności jest znacznie niższe niż drugie pole krytyczne, a także, że gęstość prądu krytycznego jest o około 4 rzędy wielkości mniejsza niż gęstość wewnątrzziarnowego prądu krytycznego. Wyniki te zinterpretował jako wynikające ze słabych połączeń międzyziarnowych oraz ze słabego kotwiczenia worteksów. Drugą część pracy, poświęconą nadprzewodnikom interkalowanym związkiem organicznym uważam za szczególnie ciekawą, mimo że te materiały również okazały się niejednofazowe. W mojej opinii te wyniki stanowią główny element nowości recenzowanej pracy doktorskiej. Chciałabym także podkreślić, że Pan mgr inż. Artem Lynnyk bardzo dobrze poradził sobie z trudnym zagadnieniem otrzymania

wartościowej informacji o właściwościach nadprzewodnika będącego częścią materiału wielofazowego zawierającego także fazy magnetyczne.

### 3.4 Uwagi, pytania

Wymienione powyżej wyniki są ciekawe i ważne ze względu na badania podstawowe w dyscyplinie nauki fizyczne, jednak Autor pisząc rozprawę wzbudził też pewne wątpliwości i pytania wynikające prawdopodobnie z niewystarczająco precyzyjnego opisu. Większość moich wątpliwości dotyczy badanych próbek, ich opisu oraz wytwarzania.

1) Przedstawiony w pracy opis metody wytwarzania  $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$  jest niepełny. Autor wspomina o kalcynacji nie podając jej warunków w ogóle a etap wysokociśnieniowego spiekania został niewystarczająco szczegółowo opisany (brakuje atmosfery, szybkości zmiany temperatury i ciśnienia). W tradycyjnej rozprawie doktorskiej, tzn. takiej która nie jest cyklem publikacji, opis procedur eksperymentalnych powinien być pełny. Ponieważ Autor pisze że, szczegółowy opis syntezy zawarty jest w odnośniku [97] który mówi, że kalcynacja przebiegała w  $920^\circ\text{C}$ , zakładam, że tak właśnie było. Poproszę o potwierdzenie i jednocześnie, o wyjaśnienie związanego z tym następującego zagadnienia: zakładam, że nadtlenek baru jest wewnętrznym źródłem nadmiarowego tlenu ( $\delta$ ) w związku. Jeżeli pierwszy etap syntezy (kalcynacja) przebiega w  $920^\circ\text{C}$ , to niezależnie od atmosfery kalcynacji,  $\text{BaO}_2$  dekomponuje do  $\text{BaO}$  (w tlenie proces zaczyna się w temperaturze około  $680^\circ\text{C}$  i osiąga maksimum szybkości około  $830^\circ\text{C}$ , a w argonie odpowiednie temperatury są niższe [J.L. Jorda, T.K. Jondo, Barium oxides: equilibrium and decomposition of  $\text{BaO}_2$ , Journal of Alloys and Compounds, 327 (2001) 167-177, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01404-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01404-9)]. W związku z tym, jaki sens ma stosowanie  $\text{BaO}_2$ ? Lub inna wersja tego pytania: Jaki sens ma proces kalcynacji? Przykładowo, znaczenie stosowania procesu kalcynacji przy syntezie złożonego tlenku (np. tytanianu, ceranu lub cyrkonianu baru) z wykorzystaniem węgla baru polega na tym, że węgiel baru dekomponuje do  $\text{BaO}$  w postaci nanoziaren, które następnie stanowią zarodki tworzenia nowej fazy.

2) Czy refleks grafitu w dyfraktogramie Cu-1234 pojawił się w efekcie wysokociśnieniowego spiekania? Czy dostępny jest dyfraktogram próbki przed tym etapem?

3) W jaki sposób oznaczono stechiometrię związku, włącznie z zawartością tlenu? Autor nie podaje tej informacji ani nie podaje odnośnika literaturowego.

4) Czy jest możliwe otrzymanie jednofazowego materiału Cu-1234? Wprawdzie dla pomiarów magnetycznych jednofazowość nie jest asolutnie niezbędna, ale w ogólności, do poznania właściwości materiału wskazane jest badanie jednofazowego materiału o znanym składzie i mikrostrukturze.

5) Interpretując otrzymane wyniki, Autor kilkakrotnie odnosił się do obecności granic międzyziarnowych oraz międzyfazowych, jednak w żaden sposób nie badał mikrostruktury. Jedyna mikrostrukturalna informacja to to, że średnia wielkość krystalitu wynosi  $496 \text{ \AA}$ , co zresztą jest trochę dyskusyjne, gdyż raczej nie wyznaczono jej z dokładnością do  $1 \text{ \AA}$ . Przypuszczam, że wartość ta została oszacowana na podstawie poszerzenia refleksów dyfrakcyjnych i jeśli to prawda, to lepiej byłoby napisać, że oszacowana wielkość krystalitu wynosi  $50 \text{ nm}$ . Czy jako granice międzyziarnowe Autor uważa granice między różnie zorientowanymi krystalitami, czy ziarnami (których rozmiaru nie znamy)?

6) Autor wspomina na str. 65., że różne organiczne związki były badane pod względem rozpuszczenia w nich litu ale jedynie EDA okazał się odpowiedni. Czy to zdanie bazuje na pracach Autora, czy analizie literatury?

7) Autor wykorzystał trzy wersje syntezy związków  $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Fe}_y\text{Se}_z\text{S}_{1-z})$ , przy czym zaplanował otrzymanie 6 próbek różniących się nominalną stechiometrią. Jaki cel leżał u podstawy tak zaplanowanego doświadczenia? Czy zmienianie jednocześnie i składu, i metody to nie za dużo zmiennych na raz?

8) Str. 68: Jaki zakres składów został założony do obliczenia gęstości teoretycznej?

9) Jak Autor sugeruje (np. str 84), metoda syntezy wpłynęła na temperaturę krytyczną i inne właściwości poprzez różnice w procesie interkalacji. Czy można postawić taką hipotezę, skoro próbki różnią się też zawartością S i Se?

10) Podobne zastrzeżenie mam w odniesieniu do hipotezy, że to brak siarki spowodował, że  $\text{Li}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{FeSe})$  ma znacznie niższą  $T_{\text{conset}}$  niż  $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{FeSe}_{0.95}\text{S}_{0.05})$  i  $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{FeSe}_{0.9}\text{S}_{0.1})$ . Hipoteza ta może jest słuszna, ale warto zauważyć, że próbki te różnią się znacznie nominalną zawartością litu.

Inne drobne uwagi:

1)  $\rho$  na Rys. 1.1 powinno być opisane jako resistivity a nie resistance;

2) wynik badania dyfrakcyjnego to nie widmo (spectrum), tylko dyfraktogram (diffractogram, pattern);

3) Dlaczego Autor używa skrótu FCC zamiast FC? W literaturze spotyka się raczej (wg. Google scholar około 9 razy częściej) pojęcia zero field cooling i field cooling a nie field-cooled cooling, szczególnie, że sformułowanie field-cooled cooling jest gramatycznie odmienne od zero field cooling.

4) Poproszę o sprecyzowanie fragmentu zdania (str. 34) mówiącego o ciepłe utajonym w przemianie fazowej do stanu nadprzewodzącego;

5) Trochę nieporządku jest w spisie literatury – w niektórych pozycjach (31/145) współautorzy prac są ukryci w skrócie „et al.”, co w pracy doktorskiej uważam za niewłaściwe. Nie wynika to z wybranego przez A. Lynnyka formatu spisu literatury, ponieważ w co najmniej jednej pozycji wszyscy autorzy (12) są prawidłowo wymienieni. Nawiasem mówiąc, w ten sposób w pozycji [61] Autor ukrył swoje współautorstwo.

Podsumowując, stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Artema Lynnyka wnosi oryginalne wyniki naukowe należące do dyscypliny Nauki Fizyczne. Wymienione w recenzji uwagi nie zmniejszają wartości naukowej pracy. Warto też podkreślić, że część wyników zawartych w pracy została już opublikowana w czasopiśmie z listy JCR. Pan Artem Lynnyk wykazał się samodzielnością i systematycznością w prowadzeniu pracy naukowej oraz wiedzą teoretyczną. Praca spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim wynikającym z Ustawy Prawo o Szkolnictwie Wyższym i nauce (Ustawa z dn. 20 lipca 2018 z późniejszymi zmianami) i wnoszę o dopuszczenie jej do dalszego toku przewodu doktorskiego.

M. Gande