

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Artema Lynnyka zatytułowanej:  
*The investigations of superconducting state properties of selected cuprates and iron  
chalcogenides, including those intercalated with organic compounds***

Recenzowana rozprawa została przygotowana w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, w Oddziale Fizyki Magnetyzmu, a promotorem pracy doktorskiej jest prof. dr hab. Roman Puźniak.

Recenzję przygotowano zgodnie z zaleceniami Rady Doskonałości Naukowej i stąd odbiega ona nieco od zwyczajowych dokumentów tego typu. Zgodnie z zaleceniami Rady recenzja rozprawy doktorskiej będzie oceną wraz z uzasadnieniem czy rozprawa doktorska: a) prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora w określonej dyscyplinie, b) wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez osobę ubiegającą się o nadanie stopnia doktora, c) stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

**Przedmiotem rozprawy jest** zbadanie wybranych właściwości elektrycznych i magnetycznych nadprzewodników wysokotemperaturowych z rodziny miedzianów typu Cu<sub>1234</sub> o temperaturze krytycznej ok. 120 K i chalcogenków żelaza typu Li<sub>122</sub> o temperaturze krytycznej ok. 40 K interkalowanych związkiem organicznym C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (etylenodiaminą). Z uwagi na niejednorodny i/lub wielofazowy charakter wymienione nadprzewodniki stanowią trudny, ale zarazem ciekawy materiał do badań, który jest również interesujący ze względu na możliwe zastosowania. I chociaż miedziany typu CuBa<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>10+d</sub> i interkalowane chalcogenki typu Li<sub>x</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)(Fe<sub>y</sub>Se<sub>1-z</sub>S<sub>z</sub>) były już badane, to trudności związane z prawidłowym określeniem ich właściwości nadprzewodzących pozostawiły szereg znaków zapytania, na które kandydat na doktora (będę go nazywał doktorantem), mgr Artem Lynnyk, stara się w swojej pracy odpowiedzieć. W mojej opinii oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego jest wyznaczenie szeregu parametrów nadprzewodzących, w tym temperatury krytycznej (T<sub>c</sub>) w/g różnych definicji, dolnego (H<sub>c1</sub>) i górnego (H<sub>c2</sub>) pola krytycznego, pola nieodwracalności (H<sub>irr</sub>), głębokości wnikania (λ), odległości koherencji (ξ) oraz gęstości prądu krytycznego (j<sub>c</sub>), w materiałach wielofazowych i/lub zawierających domieszki magnetyczne. Do realizacji tego celu doktorant używa kombinacji technik stało- i zmiennie-prądowych pomiaru magnetyzacji i podatności magnetycznej, wykazując głębokie zrozumienie problemów z tym związanych oraz pomysłowość w ich rozwiązywaniu. W tym zakresie recenzowana rozprawa doktorska stanowi pewnego rodzaju kompendium wiedzy na temat poruszanych zagadnień i wykazuje elementy nowości w podejściu do analizy i interpretacji otrzymanych wyników.

Pozwolę sobie teraz wymienić w punktach najważniejsze osiągnięcia pracy, które moim zdaniem są również przykładami rozwiązań oryginalnych problemów naukowych.

Do takich chciałbym zaliczyć:

- opracowanie metody kompleksowego badania właściwości nadprzewodzących materiałów wielofazowych i/lub zawierających domieszki magnetyczne, w oparciu o uzupełniające się pomiary magnetyzacji i zmiennoprądowej podatności magnetycznej,
- wyznaczenie ważnych dla zastosowań parametrów krytycznych, takich jak górne pole krytyczne, pole nieodwracalności i gęstość prądu krytycznego, dla nadprzewodnika wysokotemperaturowego  $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+d}$ ,
- potwierdzenie, że pomimo wysokich wartości tych parametrów w odniesieniu do ziaren, potencjalne zastosowania materiałów typu Cu1234, otrzymanych w ramach stosunkowo łatwej syntezy, będą bardzo ograniczone z uwagi na obecność obszarów międzyziarnowych o znacznie gorszych właściwościach nadprzewodzących,
- zbudowanie diagramu fazowego i wyznaczenie podstawowych parametrów nadprzewodzących dla nadprzewodnika wysokotemperaturowego typu  $\text{LiFe}_2(\text{Se}_{1-z}\text{S}_z)_2$  interkalowanego etylenodiaminą ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ ), zawierającego fazy magnetyczne,
- określenie wpływu składu wyjściowego i warunków syntezy na właściwości nadprzewodzące tego materiału, m.in. takie jak temperatura krytyczna, pola krytyczne i prąd krytyczny.

Na tym etapie recenzji chciałbym jeszcze przedstawić kilka uwag i pytań dotyczących zarówno eksperymentu jak i wyników badań i poprosić doktoranta o ustosunkowanie się do tych kwestii podczas obrony:

- str. 41. Czy fragment zdania „Hole-doping (removing oxygen or adding electron acceptors) or electron-doping (adding oxygen or adding electron donors) is commonly used to control the carrier concentration ...” jest prawdziwy? Proszę uzasadnić swoją opinię.
- str. 44. Doktorant stwierdza „Analytically calculated density of the material of about  $5.52 \text{ g/cm}^3$  is utilized in magnetometry data processing. Averaged size of major phase crystallites was assessed and reached the value of  $496 \text{ \AA}$ .” Proszę wyjaśnić, co to dokładnie oznacza w odniesieniu do wyznaczenia gęstości badanych próbek oraz w jaki sposób oszacowano rozmiar krystalitów z dokładnością do 3 cyfr znaczących.
- str. 44. Zawartość fazy nadprzewodzącej w próbce Cu1234 oszacowano na podstawie pomiarów magnetyzacji na 100%, co oczywiście nie jest możliwe, chociażby z tego powodu, że w badanym materiale stwierdzono obecność faz nienadprzewodzących w ilości ok. 20%.
- str. 58, Rys. 4.12. Na Rysunku przedstawiono zależność  $j_c(H)$  otrzymaną na podstawie pomiarów magnetyzacji w obszarze tzw. piku magnetyzacji, czyli tam, gdzie  $M$  zmienia się silnie wraz ze wzrostem pola magnetycznego. Należy pamiętać, że model Beana, na podstawie którego wyliczono  $j_c(H)$  stosuje się przy założeniu  $M(H) = \text{const}$ , stąd użycie tej metody dla pól magnetycznych, dla których  $M(H)$  zmienia się gwałtownie ( $\mu_0 H < 0.2 \text{ T}$ ) nie jest właściwe i daje błędne wyniki, np. spadek wartości  $j_c$  dla  $H \rightarrow 0$ .
- str. 59, Rys. 4.14. Rysunek przedstawia temperaturową zależność pola nieodwracalności,  $H_{\text{irr}}$ , otrzymanego według nienajlepszego kryterium wykorzystującego liniową ekstrapolację zależności  $j_c(H)$  w skali półlogarytmicznej do pewnej arbitralnie ustalonej wartości  $j_c$ . Procedura taka nie jest najszcześniejsza, ponieważ dla wyższych wartości pola magnetycznego,  $j_c(H)$  w skali półlogarytmicznej zwykle obniża się gwałtowniej niż liniowo.

Wydaje się, że lepsze rezultaty (bardziej wiarygodne wartości  $H_{irr}$ ) można otrzymać stosując kryterium Kramera, które do wyznaczenia  $H_{irr}$  używa zależność  $\gamma(H) = j_c^{0.5} \cdot H^{0.25}$  pozwalającej na liniową ekstrapolację gęstości prądu krytycznego do  $j_c = 0$  dla  $\gamma(H) = 0$  [E. J. Kramer, *Jour. of Appl. Phys.* **44**, 1360 (1973); A. Los, *et al.*, *Current Appl. Phys.* **27**, 1 (2021)].

- Biorąc pod uwagę trudności związane z wyznaczaniem wartości  $H_{c2}(T)$  z pomiarów zarówno magnetyzacji jak i podatności zmiennoprądowej dla materiałów zawierających domieszki magnetyczne proponuję wykonanie pomiarów ciepła właściwego w polu magnetycznym, przynajmniej dla kilku wartości tego pola. Pozwoliłoby to na uzyskanie silnego argumentu na rzecz poprawności przedstawionego przez doktoranta rozumowania.

Oceniając wyniki zawarte w rozprawie stwierdzam, że przynajmniej niektóre z nich stanowią rozwiązanie oryginalnego problemu naukowego, co potwierdzają dwie oparte o te rezultaty prace z udziałem doktoranta: jedna opublikowana w czasopiśmie *Materials* (vol. 16, no. 14, p. 5111, 2023) o wysokim wskaźniku wpływu 3.4 oraz druga będąca w przygotowaniu. W obu tych pracach doktorant jest wśród współautorów na pierwszym miejscu. Wyniki ściśle związane z tematem rozprawy doktorant prezentował również na międzynarodowych konferencjach i sympozjach w latach 2017-2023, w Polsce (3 prezentacje ustne i 2 plakaty) i za granicą (2 plakaty). Przedstawiony materiał publikacyjny świadczy o tym, że rola doktoranta w prowadzeniu badań, na podstawie których otrzymano prezentowane wyniki, była wiodąca.

Należy tu jeszcze wspomnieć, chociaż nie wpłynie to na ocenę rozprawy, o niezwyklej publikacyjnej aktywności doktoranta w zakresie badań nie związanych z doktoratem. Otóż mgr Artem Lynnyk jest współautorem 16 prac, w większości w bardzo dobrych czasopismach o wysokim wskaźniku wpływu, m.in. takich jak: *Physica B*, *J. Magn. Magn. Materials*, *Phys. Rev. B*, czy *Sci. Reports* z grupy *Nature*. Jak widać doktorant pełnił ważną rolę w badaniach prowadzonych w Oddziale Fizyki Magnetyzmu, ale też i w innych oddziałach Instytutu.

**Zajmę się teraz oceną ogólnej wiedzy doktoranta prezentowanej w rozprawie.** Jak wspominałem, głównym celem prowadzonych badań było wyznaczenie wybranych parametrów stanu nadprzewodzącego i zbudowanie odpowiadających im diagramów fazowych dla związku  $Cu_{12}Sb_4As_8$  i serii chalcogenków typu  $Li_{1-x}M_xSb_4As_8$  interkalowanych związkiem organicznym  $C_2H_8N_2$ . Ponadto treść rozprawy zawiera wstęp na temat podstawowych właściwości nadprzewodników, omówienie modeli teoretycznych wykorzystywanych do analizy wyników, opis stosowanych metod badawczych, przegląd używanych technik syntezy, określenie struktury badanych materiałów oraz szczegółowy opis metod wyznaczania termodynamicznych parametrów nadprzewodników. Autor rozprawy zwięźle i czytelnie omówił wszystkie te zagadnienia, prezentując bardzo dobrą znajomość obficie cytowanej literatury. Wykazał się ogólną wiedzą nt. badanych materiałów oraz zrozumieniem problemów dotyczących definiowania i wyznaczania parametrów krytycznych nadprzewodników, w tym trudności występujących w odniesieniu do materiałów wielofazowych, zawierających obszary o różnych właściwościach nadprzewodzących. Należy stwierdzić, że prezentowana przez doktoranta wiedza świadczy o dobrej znajomości tematów związanych z prowadzonymi badaniami, co pozwoliło mu na szerszą analizę otrzymanych wyników, i

stanowi bazę do planowania i dyskusowania kolejnych eksperymentów w zakresie badania nadprzewodnictwa.

Uwagi związane z tym aspektem recenzji:

- str. 17. Fragment pierwszego akapitu „Cooper pairs are bound by an attractive interaction, which is mediated by lattice vibrations (phonons). This interaction leads to a condensation of the Cooper pairs into a single quantum state, known as a Bose-Einstein condensate, and results in the superconducting state.” zawiera poważny błąd. Proszę o wyjaśnienie na czym ten błąd polega.
- str. 22. Fragment „But undoubtedly, the highest advantage of the transport measurements is an opportunity of direct estimation of critical current density  $j_c$ , which outlines practical limitations of applicability of specific superconducting material.” wymaga komentarza. Jak rozumiem, chodzi o przewagę pomiarów transportowych nad magnetycznymi w celu określenia gęstości prądu krytycznego. Jeśli tak, to proszę powiedzieć, dlaczego często jest odwrotnie i to pomiary magnetyczne (pętle histerezy) mają przewagę nad pomiarami bezpośrednimi.
- str. 22, Rys. 2.1. Przedstawione na rysunku definicje temperatur krytycznych  $T_c(\text{onset})$  i  $T_c(\text{end})$  są stosowane w literaturze, ale nie są zbyt precyzyjne, bowiem zależą od dokładności pomiarowej. Lepszym rozwiązaniem jest wyznaczenie tych temperatur poprzez ekstrapolację części liniowej zależności  $R(T)$  do wartości  $R$  w stanie normalnym oraz do  $R = 0$ . Łatwo to pokazać w oparciu o Rys. 2.1.
- str. 24. Doktorant definiuje tryby/procedury pomiaru magnetyzacji w następujący sposób: „Typically, two modes are utilized during the measuring of temperature dependences of magnetic moment – zero-field cooling (ZFC) and field-cooled cooling (FCC).”. Zwrot „field-cooled cooling (FCC)” jest określeniem dość osobliwym, wystarczająco precyzyjnym jest sformułowanie „field cooling (FC)”. Czyli mamy pomiar magnetyzacji przeprowadzony w trybie „zero-field cooling (ZFC)” oraz „field cooling (FC)”. W literaturze tematu spotyka się też poprawne określenia: „zero-field cooled (ZFC) state” i „field cooled (FC) state”.
- str. 26, Rys. 2.4. Przedstawiona na rysunku metoda wyznaczenia  $H_{c2}(T)$  z pomiaru  $M(T)$  zależy od dokładności pomiarowej. Czy zna Pan sposób na wyznaczenie  $H_{c2}(T)$  na podstawie takich pomiarów, który w znacznym stopniu eliminuje tę niedogodność?
- str. 28/29. W opisie sposobu wyznaczenia  $H_{c1}$  na podstawie pomiarów  $M(H)$  uwzględniono wpływ współczynnika demagnetyzacji natomiast nie wspomniano nic nt. relacji  $H_{c1} - H_{fp}$ , gdzie  $H_{fp}$  to tzw. pole pierwszej penetracji, które faktycznie jest wyznaczane w eksperymencie i może znacznie różnić się od  $H_{c1}$  na skutek występowania bariery powierzchniowej ( $H_{sb}$ ), czyli  $H_{c1} = H_{fp} - H_{sb}$ . Proszę o komentarz.

**Przejdę teraz do oceny umiejętności samodzielnego prowadzenia badań przez doktoranta.** Oceniając tę zdolność uważam, że doktorant poprawnie zaprojektował i przeprowadził eksperymenty, które doprowadziły do uzyskania istotnych wyników i przyczyniły się do znaczącego poszerzenia wiedzy w zakresie rozumienia nadprzewodnictwa w miedzianach typu Cu1234 i chalkogenkach na bazie żelaza typu Li122. Wypracował metodę przygotowania próbek o określonych cechach i kształcie z uwagi na zaawansowane

pomiary właściwości magnetycznych przy użyciu magnetometru SQUID-owego. Wydaje się też, że dobrze zrozumiał i przeanalizował wyniki pomiarów magnetyzacji i podatności zmiennoprądowej oraz przedstawił wiarygodną interpretację tych wyników w oparciu o istniejące modele i opis teoretyczny. Występujące wątpliwości interpretacyjne pokonał proponując w badaniach zastosowanie kombinacji stało- i zmiennoprądowych metod wyznaczania właściwości magnetycznych. Dodatkowym argumentem świadczącym o pewnej dojrzałości naukowej doktoranta jest też zwięzłe i jasne przedstawienie najważniejszych osiągnięć pracy w streszczeniu i podsumowaniu.

W treści pracy zdarzają się oczywiście literówki i inne drobne błędy, ale ogólnie jest ona dobrze napisana i zredagowana. Być może w niektórych fragmentach jest zbyt skondensowana, ale nie utrudnia to zbyt śledzenia głównej myśli i toku rozumowania autora. Z obowiązku recenzenta wymienię niektóre błędy i uchybienia mając na względzie dobro doktoranta, który zaczynając coraz bardziej samodzielne prowadzenie badań naukowych powinien być tych przeoczeń świadomy. A zatem:

- drobne uchybienia:

- str. 12; zdanie „The region between  $H_{c1}(T)$  and  $H_{c2}(T)$  (fig. 1.2b) no longer fulfills the conditions of both perfect diamagnetism and ideal conductivity and later was called the mixed state” nie jest prawdziwe, ponieważ w stanie mieszanym poniżej pola  $H_{irr}$  zerowy opór (idealne przewodnictwo) jest nadal obserwowany,

- str. 13; wzór 1.3 nie powinien zawierać znaku minus,

- str. 16, podpis pod Rys. 1.3; drugie zdanie nie jest zbyt dobrze sformułowane i może wywoływać konsternację, ponieważ obydwa obszary „niebieski” i „różowy” są nadprzewodzące i to w takim samym stopniu (patrz wartość  $|\Psi(r)|^2$ ), co nie wynika bezpośrednio z podpisu,

- str. 61, Tabela 2; w tabeli wartości pola magnetycznego  $H_p$  podano w jednostkach A/m, podczas gdy w całej pracy wartości pola magnetycznego podawane są dla wielkości  $\mu_0 H$ , czyli w Teslach,

- str. 64; pisząc o ważnych dla aplikacji wyjątkowych właściwościach nadprzewodników na bazie żelaza, dobrze byłoby wymienić jedną z pierwszych, przełomowych prac nt. prądów i pól krytycznych w związkach typu RE1111 (Ph. J. W. Moll, *et al.*, Nature Materials **9**, 628 (2010)), tym bardziej, że jest to praca ze współautorstwem promotora,

- str. 70; przy omawianiu wyników pomiaru magnetyzacji nie podano ani masy, ani objętości próbek, co uniemożliwia weryfikację poprawności wyliczenia  $j_c$ , gdy magnetyzacja podawana jest w Teslach; analiza jest tu dodatkowo utrudniona, ponieważ magnetyzacja raz podawana jest w A/m (układ SI), a raz w Teslach (układ MKSA, ew. przeliczony cgs),

- str. 81; rozumowanie zawarte w sformułowaniu „The red arrows point out the transition temperature value  $T_c$  predicted by WHH theory.” nie wydaje się poprawne; teoria WHH nie wyznacza temperatury krytycznej  $T_c$ , natomiast pozwala na podstawie wartości  $T_c$ , wyznaczonej z eksperymentalnej zależności  $H_{c2}(T)$ , oraz na podstawie  $dH_{c2}/dT$  w pobliżu  $T_c$  oszacować wartość  $H_{c2}$  w temperaturze zera bezwzględnego, czyli  $H_{c2}(0)$ ,

- niektóre wyznaczone w pracy wartości parametrów podawane są z nieuprawnioną ilością cyfr znaczących; i tak, np., wartość głębokości wnikania ( $\lambda$ ), w Tabelach 4.1 i 5.3 oraz w

tekście na stronach 54 i 82, zawiera 4 cyfry znaczące, chociaż wyznaczana jest na podstawie wartości  $H_{c1}$  zawierającej 1 lub 2 cyfry znaczące; w Tabeli 5.3 wartości  $H_{c2}(0)$  i  $\xi(0)$  dla niektórych związków zawierają 3 cyfry znaczące, podczas gdy wyznaczone zostały na podstawie wartości  $dH_{c2}/dT$  zawierających 2 cyfry znaczące; podawanie średnicy ziaren w badanym materiale jako równej 621 nm też nie wydaje się właściwe,

- w całej pracy autor zamiennie używa sformułowania „on Figure” i „in Figure”, tymczasem poprawne jest sformułowanie „in Figure”.

• inne błędy:

- str. 9, 8 linia od dołu; zamiast „A/m<sup>2</sup>” powinno być „A/cm<sup>2</sup>”,

- str. 18, podpis pod Rys. 1.4; zamiast „... where the magnetization M represented as a function of magnetic field B.” powinno być „... where the magnetization M is represented as a function of magnetic field B.”,

- str. 32, podpis pod Rys. 2.8; zamiast „ $H_{ac}$  and  $f$  are static.” powinno być „ $H_{ac}$  and  $f$  are constant.”,

- strony 68 i 69; zamiast „ $Li_x(EDA)Fe_{2-y}Se_2S_2$ ” powinno być „ $Li_x(EDA)Fe_{2-y}(Se,S)_2$ ”,

- str. 71, Rys. 5.4; brak panelu (c) zgodnego z opisem pod rysunkiem; panel (c) przedstawia wykres opisany jako panel (d),

- str. 78, podpis pod Rys. 5.12; zamiast „also valid” powinno być, np., „similar”,

- strony 80 i 81, podpisy pod Rysunkami 5.14 i 5.15; „Corresponding parameters of approximation and results of calculation of  $H_{c2}(0)$  and zero-temperature coherence length  $\xi(0)$  are presented straightforwardly on panels (b), (c), and (d).”; na rysunkach nie podano wartości odległości koherencji.

Uchybienia i błędy, jak te które wymienilem, nie występują w pracy zbyt często i nie ujmują niczego z jej merytorycznego poziomu, który jak to wynika z mojej recenzji, oceniam wysoko.

**W podsumowaniu stwierdzam, że zgodnie z wymaganiami przepisów ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* wszystkie aspekty pracy doktorskiej mgr. Artema Lynnyka oceniam pozytywnie i wnioskuję o dopuszczenie go do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

  
Krzysztof Rogacki