

Recenzja pracy doktorskiej mgr Artema Lynnyka

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

Recenzowana praca została przygotowana przez Doktoranta w Oddziale Fizyki Magnetyzmu Instytutu Fizyki PAN w Warszawie pod opieką naukową promotora, prof. dr hab. Romana Puźniaka. Tematyka podjęta w pracy jest bardzo aktualna, gdyż dotyczy magnetycznej charakteryzacji dwóch klas nadprzewodników wysokotemperaturowych na bazie miedzi $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ i żelaza $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Fe}_y\text{Se}_z\text{S}_{1-z})$. Obie klasy nadprzewodników wykazują oryginalne właściwości magnetyczne, które są interesujące zarówno z punktu widzenia możliwych zastosowań praktycznych jak i badań podstawowych.

Celem pracy jest wyznaczenie parametrów stanu nadprzewodzącego oraz diagramów fazowych. Ich wyznaczenie pozostaje niezwykle ważnym zadaniem, ponieważ opisują one makroskopowe i mikroskopowe właściwości i decydują o zakresach stosowalności nadprzewodników. Aby doszło do wykorzystania nowych materiałów, należy zsyntetyzować odpowiednie materiały, określić współzależność między ich właściwościami a warunkami wytwarzania i obróbki oraz zoptymalizować pod kątem planowanych zastosowań.

Praca liczy 101 stron i jest podzielona na 6 rozdziałów. Wykaz cytowanej literatury liczy 145 pozycji. Tytuł pracy właściwie oddaje jej zawartość. Układ pracy jest prawidłowo dopasowany do treści.

Pracę otwiera krótkie przystępne przedstawienie historii eksperymentalnych i teoretycznych badań nadprzewodników oraz aktualnego stanu badań, które stanowi tło dla dwóch klas nadprzewodników wysokotemperaturowych na bazie miedzi $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ i żelaza $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Fe}_y\text{Se}_z\text{S}_{1-z})$ badanych w pracy.

Rozdział 1 podaje teoretyczne podstawy nadprzewodnictwa i diagramy fazowe oraz definiuje parametry stanu nadprzewodzącego – górnego pola krytycznego H_c2 , dolnego pola krytycznego H_c1 , pola nieodwracalności H_{irr} i związanych z nimi długości koherencji $\xi(0)$ oraz głębokości wnikania pola magnetycznego λ .

Rozdział 2 systematycznie przedstawia ogólnie transportowe i magnetyczne metody pomiarowe oraz ich wykorzystanie do wyznaczenia parametrów nadprzewodników.

Rozdział 3 opisuje stosowany magnetometr SQUID' -owy i metodę analizy zebranych wyników zastosowaną w następnych rozdziałach.

Rozdziały 4 i 5 są najważniejszą częścią pracy, gdyż zawierają własne wyniki Doktoranta.

W rozdziale 4 przedstawiono wyniki badań strukturalnych i magnetycznych nadprzewodników $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ (Cu-1234), a w rozdziale 5 badania analogicznych parametrów dla nadprzewodników $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Fe}_y\text{Se}_z\text{S}_{1-z})$. Rozdzielenie prezentacji własnych wyników na dwa rozdziały jest uzasadnione różnymi charakterystykami obu klas nadprzewodników.

Wyniki przedstawione w rozdziale 4 dotyczą miedziowych nadprzewodników Cu-1234, które krystalizują w strukturze perowskitu. Warstwy CuO_2 , odpowiadające za nadprzewodnictwo, są przedzielane warstwami zawierającymi metale, które stanowią rezerwuary ładunku. Przepływ elektronów jest ograniczony do nadprzewodzących warstw CuO_2 , co powoduje silną anizotropię materiałów – określaną jako quasi dwuwymiarowe.

Polikrystaliczne próbki $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ zostały wytworzone metodą wysokociśnieniową / wysokotemperaturową. Analiza dyfrakcyjna potwierdza, że dominuje faza Cu-1234 a parametry sieci krystalicznej są zgodne z danymi literaturowymi. Współistnieją z nią obce fazy: CaO (*lime*), CuO (*tenorite*), C (*graphite*). W tym kontekście przydatne byłoby nawet przybliżone określenie całkowitej zawartości faz obcych. Średnia wielkość kryształitów została oceniona na około 50 nm. Czy oszacowano defekt tlenowy dla badanego nadprzewodnika Cu-1234 ?

Magnetyczne pomiary nadprzewodników Cu-1234 zostały starannie przeprowadzone w stałym (dc) oraz zmiennym (ac) polu magnetycznym w szerokim zakresie temperatury. Autor na podstawie pomiarów dc wyznaczył temperaturę początku przejścia nadprzewodzącego $T_c^{\text{onset}} = 117.5$ K. Jest ona bliska wartości literaturowych a różnica jest przypisywana różnej zawartości tlenu. Przy pomocy temperaturowej zależności krzywej ZFC oszacował, że w temperaturze 2 K frakcja magnetyczna jest bliska 100 %. Ponadto krzywa ZFC pokazuje drugie przejście fazowe około 100 K, które można przypisać drugiej fazie nadprzewodzącej lub reakcji słabych wiązań między ziarnami granularnego materiału. Rozdzielenie krzywych FC i ZFC jest związane z kotwiczeniem vorteksów.

Z kolei pomiary podatności magnetycznej $\chi'(T)$ i $\chi''(T)$ w zmiennych polach magnetycznych ac o amplitudzie rzędu 0.1 mT potwierdziły wartość $T_c^{\text{onset}} = 117.5$ K oraz przejście fazowe około 100 K. Stopniowe przesunięcie temperaturowych zależności χ' i χ'' ku niższej temperaturze przy rosnącej amplitudzie pola magnetycznego oraz wzrost χ'' wskazują na rolę odgrywaną przez słabe złącza na granicach ziaren. Autor wnioskuje, że zdefektowana struktura powierzchniowa ziaren nadprzewodnika ogranicza przepływ superprądu pomiędzy ziarnami. Zatem, w pobliżu T_c^{onset} zależność $\chi'(T)$ jest zdominowana przez wewnątrzziarnowe prądy ekranujące na powierzchni ziaren. Natomiast prądy międzyziarnowe płynące przez słabe złącza odgrywają rolę w niższych temperaturach. Nieliniowa zależność namagnesowania od natężenia wewnętrznego pola magnetycznego jest interpretowana jako przejście między niskopolowym zakresem międzyziarnowym a zakresem wewnątrzziarnowym w silnych polach magnetycznych. Odchylenie od niskopolowej liniowej zależności $M(H_{\text{int}})$ ujawnia początek penetracji worteksów. Autor stosując powyższe podejście w szerokim zakresie temperatury (do 80 K) wyznaczył dolne pola krytyczne $\mu_0 H_{c1}(5\text{ K}) = 44$ mT. Wartości $\mu_0 H_{c1}$ maleją około 10 razy, gdy temperatura zmienia się od 5 do 75 K.

Do wyznaczenia górnego pola krytycznego $\mu_0 H_{c2}$ Autor wykorzystał pierwotne krzywe namagnesowania $M(H_{\text{ext}})$ i po odjęciu paramagnetycznych wkładów Curie i Van Vlecka obliczył wartość $\mu_0 H_{c2}(0) = 186$ T. Na stronie 62 i 84 wyznaczone wartości górnego pola krytycznego $\mu_0 H_{c2}$ są porównywane z wartościami dla podobnych nadprzewodników. Szkoda że, nie podano wartości liczbowych $\mu_0 H_{c2}$ dla podobnych nadprzewodników. Przydatne byłoby choćby przybliżone oszacowanie dokładności / błędu wyznaczenia $\mu_0 H_{c2}$. W następnym kroku obliczone zostały głębokości wnikania $\lambda(5\text{K})$ i $\lambda(0)$ równe odpowiednio 138.7 nm i 102 nm.

Rozdział 5 przedstawia zebrane przez Autora wyniki badań nadprzewodników $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Fe}_y\text{Se}_z\text{S}_{1-z})$ tworzonych na bazie żelaza. Temperatura krytyczna T_C czystego FeSe_{1-x} może być podwyższona do 37 K, gdy struktura sieci krystalicznej jest zmieniana przez zastosowanie wysokiego ciśnienia lub przez podstawianie atomów w podsieci selenu. Z tego powodu podjęto ambitną próbę podniesienia temperatury T_C metodą interkalowania nadprzewodników. Stosując trzy różne procedury interkalacyjne wytworzono trzy grupy interkalowanych nadprzewodników. Przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej określono dominującą fazę o strukturze ThCr_2Si_2 . Obok niej wykryto także trzy fazy mniejszościowe.

Magnetyczne pomiary nadprzewodników $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Fe}_y\text{Se}_z\text{S}_{1-z})$ zostały wykonane w stałym (dc) oraz zmiennym (ac) polu magnetycznym. Zarejestrowane krzywe FC/ZFC oraz pętle histerezy magnetycznej zostały dokładnie przedyskutowane i porównane.

Dla próbek z pierwszej grupy wyznaczono temperatury przejścia T_c^{onset} , które leżą w zakresie 40 do 43 K. Wykazują one stosunkowo wysokie wartości (paramagnetycznego) namagnesowania. Tylko w próbce $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{FeSe}_{0.88}\text{S}_{0.1})$ pojawia się diamagnetyczna składowa namagnesowania poniżej około 10 K. Natomiast w temperaturze 2 K w próbkach $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{FeSe}_{0.9}\text{S}_{0.1})$ i $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{FeSe}_{0.88}\text{S}_{0.1})$ zależności namagnesowania $M(H)$ wykazują ujemne nachylenie.

W próbkach należących do drugiej grupy temperatury przejścia T_c^{onset} są równe 39 K. Ujemne / diamagnetyczne namagnesowanie jest widoczne poniżej około 15 K.

W próbce $\text{Li}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{FeSe})$ (należącej do trzeciej grupy) diamagnetyczne namagnesowanie jest wyraźnie widoczne w zakresie od 2 do 30 K. Autor oszacował, że faza nadprzewodząca osiąga 14 % objętości w temperaturze 2 K. Ponadto udało się oszacować jej dolne pole krytyczne $\mu_0 H_{c1}(0)$, które jest rzędu 0.7 mT.

Dalsze pomiary trzech grup próbek wykonano w zmiennych polach magnetycznych, na które nakłada się stałe pole o indukcji do 7 T. Zarejestrowano temperaturowe zależności obu składowych podatności magnetycznej $\chi'(T)$ i $\chi''(T)$. Autor wyciąga z nich wniosek, że cechą charakterystyczną pierwszej grupy nadprzewodników jest wysoka niejednorodność materiałów. Dla drugiej grupy nadprzewodników rozpatruje możliwy wpływ fazy szkła spinowego, konkurencyjnej fazy magnetycznej oraz termicznie aktywowanego przepływu worteksów. Dla próbki z trzeciej grupy krzywa podatności magnetycznej $\chi'(T)$ przesuwa się ku niższym temperaturom, gdy rośnie zewnętrzne stałe pole magnetyczne.

Autor dokonał także udanego obliczenia górnego pola krytycznego $\mu_0 H_{c2}(0)$ oraz długości koherencji $\xi(0)$, która jest dwukrotnie mniejsza niż w nieinterkalowanych nadprzewodnikach. Według Autora reakcja badanych nadprzewodników interkalowanych, na działanie zewnętrznego pola magnetycznego, jest określona głównie przez ich stoichiometrię, warunki syntezy i interkalacji oraz niezaniechaną obecność faz magnetycznych.

Oryginalność pracy polega na tym, że Autor wykonał kompleksowe i systematyczne badania reakcji obu klas nadprzewodników na działanie zewnętrznego pola magnetycznego. Szereg pomiarów wykonano w szerokich zakresach temperatury i pól magnetycznych, wymagających talentu i doświadczenia eksperymentalnego. Świadczy to o wysokim poziomie eksperymentalnej części pracy i umiejętnościach doświadczalnych Autora.

Szczególnie istotnym jest fakt, że Autor wykazał przyczynę braku praktycznego zastosowania $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ o temperaturze przejścia do stanu nadprzewodzącego przekraczającej 116 K, związku zsyntezowanego po raz pierwszy prawie 30 lat temu. Wskazał przy tym na potencjalne możliwości modyfikacji procesu syntezy mogące doprowadzić do poprawy niesamoistnych parametrów termodynamicznych tego materiału.

Autor wyznaczył po raz pierwszy górne pole krytyczne nadprzewodników na bazie żelaza interkalowanych związkami organicznymi. Było to możliwe dzięki zastosowaniu, zaproponowanej w recenzowanej pracy, unikatowej metody wyznaczania $H_{c2}(T)$, wykorzystującej pomiar niskopolowej podatności ac w stałym zewnętrznym polu magnetycznym z przedziału od 0 do 7 T.

Praca doktorska zawiera wiele wartościowych wyników komplementarnych badań dotyczących struktury i właściwości magnetycznych badanych klas nadprzewodników. Autor przedstawił je w logicznie uporządkowany sposób i poddał skrupulatnej analizie. Sformułował szczegółowe wnioski, uzasadniając je przekonująco – opierając się na badaniach własnych i doniesieniach literaturowych. Autor odnosi się do odpowiedniej literatury dotyczącej badanych nadprzewodników, której dobór jest właściwy i świadczy o znajomości przedmiotu.

W pracy znalazły się pewne usterki redakcyjne, m.in. :

W podpisie do Fig 1.1 brak objaśnienia dla pola magnetycznego B – używanego wymiennie z indukcją magnetyczną B .

Fig. 1.4(b) pokazuje namagnesowanie M w funkcji natężenia pola magnetycznego H a nie pola magnetycznego B . Podobnie Fig 4.7(a)...

Brak wykresu 5.4(c/d).

W podpisie Fig 5.12 znajduje się niejasne zdanie: „The results are also valid for $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{FeSe}_{0.85}\text{S}_{0.15})$ ”.

Nieliczne, na szczęście, usterki redakcyjne nie umniejszają wysokiej wartości pracy doktorskiej.

Dorobek Autora obejmuje dwie prace, których jest pierwszym autorem, dwie inne publikacje współautorskie dotyczące nadprzewodników oraz dwanaście innych publikacji. Ponadto siedem spośród ośmiu prezentacji konferencyjnych dotyczy nadprzewodników badanych w pracy doktorskiej.

Recenzowana praca doktorska zawiera wartościowe i oryginalne wyniki, które wzbogaciły naszą wiedzę o obu klasach nadprzewodników. Cele przedstawione we wstępie zostały osiągnięte, co wyraźnie potwierdza krótkie syntetyczne podsumowanie końcowe. Przedstawiona magnetyczna charakteryzacja obu klas nadprzewodników może stanowić podstawę wyboru dalszych kierunków syntezy i badań tych materiałów. Szczególnie dotyczy to wyboru odpowiedniego składu chemicznego nowych nadprzewodników, wyboru metod ich produkcji i interkalacji oraz korelacji z parametrami fizycznymi i technicznymi, które decydują o praktycznych zastosowaniach materiałów. Stanowi także wartościową wskazówkę do dalszego poszukiwania i rozwijania nowych metod polepszających magnetyczne właściwości badanej klasy materiałów. W przypadku interkalowanych materiałów istotne będzie ograniczenie obecności i wpływu obcych faz magnetycznych.

W konkluzji stwierdzam, że Autor osiągnął zamierzony cel badań, otrzymał nowe i oryginalne wyniki badań oraz zastosował poprawną ich interpretację i dyskusję. Praca zawiera istotne elementy nowości naukowej i poszerza dotychczasową wiedzę dotyczącą tych materiałów nadprzewodzących.

Uważam, że recenzowana praca mgr Artema Lynnika spełnia wszystkie ustawowe warunki stawiane pracom doktorskim i mgr Artem Lynnyk powinien zostać dopuszczony do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Dr hab. Marek Pękała

Warszawa, 25.XI.2023