

Prof. dr hab. Piotr Przysławski  
Instytut Fizyki PAN

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Dariusza Gawryluka pt.  
"Wzrost kryształów i badanie właściwości stanu nadprzewodzącego chalkogenków na  
bazie żelaza."**

Zrozumienie zjawisk fizycznych w złożonych układach nadprzewodzących wymaga materiałów o wysokiej czystości i jakości krystalograficznej. W układach nadprzewodzących na bazie żelaza współistnieje i rywalizuje porządek magnetyczny i faza nadprzewodząca. Ta rywalizacja może wskazywać, na możliwość tworzenia niekonwencjonalnej fazy nadprzewodzącej przy powstaniu której fluktuacje spinowe mogą odgrywać istotną rolę.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgra Dariusza Gawryluka, wykonana pod kierunkiem prof. R. Puźniaka, dotyczy tego typu zagadnień badawczych. Prace dotyczące tej dziedziny prowadzone są aktualnie w wielu laboratoriach na świecie. Dobrze się, więc stało, że ta problematyka została podjęta również w Instytucie Fizyki PAN.

Po odkryciu fazy nadprzewodzącej w związkach na bazie arsenu duże zainteresowanie wywołał związek FeSe z uwagi na jego prostszą strukturę krystalograficzną. Związek ten krystalizuje w strukturze typu PbO. Dalsze prace eksperymentalne wskazały, że w układach polikrystalicznych częściowe podstawienie Se i Te skutkuje wzrostem temperatury przejścia w stan nadprzewodzący układu  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  nawet, do 15 K. W układach polikrystalicznych obserwowano transformację fazową z fazy tetragonalnej (P4/nmm) do fazy o symetrii jednoskośnej (P112/n) w temperaturze około 100 K. Przejście strukturalne w tym układzie wywołuje zmianę parametrów sieciowych układu FeSeTe bez zmiany symetrii układu magnetycznego. Spekuluje się, że ta właściwość może mieć związek z pojawieniem się fazy nadprzewodzącej w tym systemie. W celu pogłębienia wiedzy o możliwym mechanizmie stanu nadprzewodzącego relacje pomiędzy zmianami strukturalnymi a ich właściwościami elektrycznymi mogą być, zatem bardzo pomocne. Wiadomo z badań nad innymi układami nadprzewodzącymi, że w formie polikrystalicznej z uwagi na występowanie w nich obszarów między-ziarnowych pomiary transportowe i magnetyczne są mniej wiarygodne. Dokładniejsze rezultaty eksperymentalne można otrzymać na próbkach monokrystalicznych.

Przedstawiona powyżej charakterystyka związku nadprzewodzącego  $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$  była motywacją doktoranta do podjęcia prac nad wytwarzaniem tego związku w postaci monokrystalicznej o możliwie najwyższej, jakości krystalograficznej oraz z optymalnymi parametrami termodynamicznymi stanu nadprzewodzącego. Rozprawa składa się z 8 rozdziałów w tym wprowadzenia, podsumowania, załączników oraz spisu literatury obejmującego 159 pozycji.

Głównym punktem zainteresowania doktoranta było opracowanie technologii wzrostu monokryształów układu FeTeSe.

Po wprowadzeniu we wstępie doktorant przedstawił stan wiedzy w tej dziedzinie.

W następnym rozdziale doktorant przedstawił stosowne metody wzrostu monokryształów FeTeSe. Doktorant opisał wypracowaną przez siebie procedurę przygotowania materiałów wsadu do syntezy monokryształów. W dalszym kroku doktorant opisał stosowane metody wzrostu monokryształów. Opisał on szczegółowo metodę krystalizacji z powolnym schładzaniem roztopu w małym gradiencie temperatury oraz krystalizację metodą Bridgmana.

W dalszej części rozprawy przedstawione zostały stosowane przez doktoranta metody i techniki charakteryzacji monokryształów. Do charakteryzacji strukturalnej, fazowej i określenia stałych sieciowych doktorant wykorzystał dyfraktometrię rentgenowską. Do pomiarów składu chemicznego, mikrostruktury i morfologii powierzchni wykorzystano metodę EDX, wysokorozdzielczy mikroskop elektronowy (HRTEM) oraz mikroskop sił atomowych (AFM). Do określenia właściwości magnetycznych monokryształów stosowano magnetometrię: PPMS, VSM i magnetometr SQUID-owy.

W celu wytworzenia monokryształów jednofazowych z możliwie najwyższymi temperaturami przejścia w stan nadprzewodzący układu  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  doktorant przeprowadził dużą ilość krystalizacji dla składów, w których zmieniano ilość żelaza  $-0.4 < \delta < 0.4$  oraz zmieniano koncentrację Se z przedziału  $0.3 < x < 0.55$ .

W oparciu o analizę rentgenowską monokryształów metodą Ritvela doktorant przedstawił rozmieszczenie atomów w sieci krystalicznej wzdłuż kierunku osi  $a$  układu  $\text{FeTeSe}$  oraz osi  $c$ . Najlepsze monokryształy otrzymane przez doktoranta charakteryzowały się szerokością połówkową dla refleksu (004)  $\Delta\omega \sim 0.83^\circ$ . Monokryształy te krystalizowały dla małych prędkości wzrostu. Stałe sieciowe wyznaczone dla monokryształów o różnej koncentracji Se wskazywały na monotoniczny ich spadek ze wzrostem koncentracji Se. Otrzymane dane eksperymentalne są zgodne z danymi literaturowymi. W dalszym etapie prac doktorant przeprowadził pomiar temperatur przejścia w stan nadprzewodzący  $T_c$  przy użyciu pomiarów zmiennoprądowej podatności magnetycznej dla monokryształów o różnej koncentracji Se.

Najwyższe temperatury przejścia  $T_c \sim 14.9$  K, doktorant uzyskał dla monokryształów o nominalnym składzie  $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ . Dalszy wzrost koncentracji Se powodował spadek  $T_c$  do około 13.8 K. Pomimo tego, że monokryształy o nominalnym składzie  $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  charakteryzują się najwyższymi temperaturami przejścia w stan nadprzewodzący to są one trudne do wytworzenia z uwagi na separację faz. Analiza danych eksperymentalnych strukturalnych i podatności zmiennoprądowej pozwoliła doktorantowi stwierdzić, że monokryształy o składzie  $\text{FeTe}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$  są układami jednofazowymi z wysoką temperaturą krytyczną. Wyznaczone wartości stałych sieciowych dla tego składu wynoszą odpowiednio  $a = 3,802 \text{ \AA}$  i  $c = 6,092 \text{ \AA}$ .

Analiza danych eksperymentalnych XRD i podatności zmiennoprądowej wskazuje związek pomiędzy szerokością połówkową  $\Delta\omega$  a szerokością przejścia w stan nadprzewodzący  $\Delta T_c$ . Dane te wskazują, że im mniejsze jest  $\Delta\omega$  to szerokość przejścia  $\Delta T_c$  również się zmniejsza.

Inną bardzo ciekawą obserwacją dla monokryształów  $\text{FeTe}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$  o różnej jakości krystalograficznej jest jej wpływ na mierzone wielkości takie jak:  $T_c$ ,  $\Delta T_c$ , ciepło właściwe  $c_p$  oraz zależność oporu w funkcji temperatury  $R(T)$ . Interesujący jest fakt, że jeśli kryształ charakteryzuje się dużą szerokością połówkową  $\Delta\omega$  to opór elektryczny  $R(T)$  maleje wraz ze zmniejszeniem temperatury natomiast kryształy o lepszej jakości krystalograficznej wykazują półmetaliczną zależność tj. wzrost oporu wraz ze zmniejszeniem temperatury do temperatury przejścia nadprzewodzącego. Ponadto, skok ciepła właściwego  $c_p(T)$  obserwuje się dla kryształów o większej wartości szerokości połówkowej  $\Delta\omega$ .

Doktorant przeprowadził badania składu chemicznego oraz możliwego procesu segregacji faz dla monokryształów o różnym składzie nominalnym. Analiza ta pozwala stwierdzić, że w monokryształach o składzie  $\text{FeTe}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$  separacja faz nie występuje. Natomiast separację faz obserwuje się dla monokryształów o składzie  $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ .

W oparciu o te dane, doktorant postuluje, że wpływ jakości krystalicznej, czyli wpływ porządku/nieporządku strukturalnego, dominuje nad efektem nieporządku chemicznego przejawiającym się występowaniem nadmiarowego Fe.

W dalszym etapie badań doktorant określił związek pomiędzy mikrostrukturą i składem chemicznym oraz przedyskutował ich wpływ na własności krystalograficzne i nadprzewodzące

wytworzonych monokryształów. Doktorant zaobserwował, że fluktuacje składu chemicznego w skali nanometrów są przyczyną występowania obcych faz mniejszościowych (typu  $\text{Fe}_7(\text{Te},\text{Se})_8$ ). Dalej doktorant analizując dane uzyskane z HRTEM wywnioskował, że porządek/nieporządek przejawia się w niejednorodnościach strukturalnych, a szczególnie w połączeniach między różnymi fazami oraz w formowaniu się pasm obszarów o różnej strukturze. W rozpatrywanym systemie współistnienie tetragonalnej matrycy oraz mniejszościowej fazy heksagonalnej może być przejawem niejednorodności układu. Z kolei na efekt porządek/nieporządek ma wpływ kinetyka wzrostu monokryształów. Optymalizacja kinetyki wzrostu monokryształów jest, zatem kluczowa z punktu widzenia ich jakości krystalograficznej.

W celu zrozumienia związku pomiędzy mikrostrukturą a jakością krystalograficzną przeprowadzono obrazowanie powierzchni metodą STEM HAADF. Dla monokryształów  $\text{FeTe}_{0.65}\text{Se}_{0.35}$  w obu przypadkach zaobserwowano białe pasy. Pasy te były rozmyte dla monokryształu krystalograficznie „gorszego”, natomiast monokryształ charakteryzujący się mniejszą szerokością połówkową  $\Delta\omega$  charakteryzował się węższymi paskami. Dla monokryształu z większą  $\Delta\omega$  zaobserwowano ponadto nierównomierny rozkład atomów z tendencją do segregacji faz. Analiza EDX wskazuje, że koncentracja Fe w obszarach jaśniejszych jest mniejsza niż w obszarach ciemniejszych. Doktorant wskazuje, że jaśniejsze obszary, mogą wynikać z występowania regionów o stechiometrii typu  $\text{Fe}_7(\text{SeTe})_8$ . Analiza HRTEM wskazuje na istnienie trzech typów różnych obszarów. Pierwszy to matryca tetragonalna, z obszarami o symetrii heksagonalnej. Z pomiarów zmiennoprądowej podatności magnetycznej i namagnesowania stałoprądowego oszacowano, że zawartość fazy typu  $\text{Fe}_7(\text{TeSe})_8$  w matrycy tetragonalnej waha się od 6 do 10%. Z kolei oszacowana ilość tlenku żelaza  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  w matrycy tetragonalnej nie przekracza 4%.

W dalszym etapie badań, doktorant mając opracowaną i zoptymalizowaną procedurę wzrostu monokryształów  $\text{FeTeSe}$  przeprowadził syntezę serii monokryształów z podstawieniami podsieci Fe. Dla podsieci Fe przeprowadzono podstawienia następującymi pierwiastkami: Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Mo, Cd, In, Nd, Hg oraz Pb. W przypadku podstawienia Fe przez Al, Ti, Cr, Sr i Nd, stwierdzono, że nie obsadzają one pozycji Fe w matrycy tetragonalnej a tworzą inne fazy i są wytrąceniami.

Domieszkowanie pozycji Fe w matrycy tetragonalnej było możliwe poprzez podstawienia, Co, Ni i Cu. Fakt podstawienia poprzez te pierwiastki metali przejściowych zostało potwierdzone analizą stałych sieciowych matrycy tetragonalnej  $c$ . Stwierdzono, bowiem, że wraz ze wzrostem koncentracji tych pierwiastków wartość stałej sieciowej  $c$  monotonicznie maleje. Doktorant określił wartość koncentracji dla tych pierwiastków, dla której stan nadprzewodzący zostaje zniesiony.

Kolejnym etapem prac doktoranta było przeprowadzenie eksperymentu mającego na celu określenie wpływu ciśnienia hydrostatycznego na temperaturę przejścia  $T_c$  w stan nadprzewodzący dla wybranych monokryształów. W tym eksperymencie zostały wybrane monokryształy  $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  o różnej jakości krystalograficznej. Wyniki eksperymentu wskazują na liniowy wzrost  $T_c$  wraz ze wzrostem ciśnienia do około 21 K o współczynniku  $dT_c/dp$  z wartościami 0.67 i 0.69 K/kbar. Ta obserwacja wskazuje, że jakość krystalograficzna monokryształów nie wywiera dużego wpływu na wartość współczynnika  $dT_c/dp$ .

W oparciu o pomiary magnetyzacji wybranych monokryształów  $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  doktorant oszacował podstawowe parametry stanu nadprzewodzącego oraz określił wpływ ciśnienia na ich wartości.

Doktorant przeprowadził również syntezę układu Fe-Se interkalowanego potasem.

Otrzymane monokryształy  $\text{K}_{0.12}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  charakteryzowały się wysoką temperaturą krytyczną z  $T_c \sim 30$  K.

Z przedstawionego opisu widać olbrzymi nakład pracy jaki doktorant włożył w opracowanie technologii wzrostu monokryształów  $\text{FeTeSe}$ . Pomimo licznych trudności

doktorant wykazał konsekwencję w realizacji celu i zapewne pomimo pewnych czasowych niepowodzeń osiągnął końcowy rezultat, jakim było wytworzenie tych monokryształów o wysokiej jakości krystalograficznej.

Pomimo tej uwagi mam również pewne uwagi krytyczne odnośnie redakcji rozprawy doktorskiej.

W części literaturowej zdecydowanie zabrakło mi rozdziału o własnościach magnetycznych nadprzewodników II rodzaju. Wynika to chociażby z faktu, że metoda zmiennoprądowej podatności była często używana przez doktoranta do charakteryzacji monokryształów.

W jakiejś części dyskusja nad parametrami stanu nadprzewodzącego znalazła się w końcowej części rozprawy doktorskiej, ale wydaje mi się, że praca byłaby bardziej czytelna, gdyby w części literaturowej znalazł się opis własności magnetycznych nadprzewodników oraz zarys teorii Ginzburg-Landaua.

Ponadto, w części literaturowej wydaje mi się, wskazane byłoby przedstawienie diagramu fazowego układu Fe-Se. Diagram ten zamieszczony jest w pracy R. Hu et al. Phys. Rev. B **83**, 224502(2011).

Z kolei w ramach dyskusji o temperaturze krytycznej  $T_c$  układu FeTeSe wskazane byłoby odniesienie się do pracy E. Bellingeri et al. Appl. Phys. Lett. **96**, 102512(2010).

Chociaż praca ta dotyczy układu cienkowarstwowego FeTeSe to warstwy te są epitaksjalne i w wyniku bi-aksjalnego ciśnienia można było uzyskać tę fazę z  $T_c \sim 21$  K. Autorzy pracy wykazali korelację pomiędzy wartością  $T_c$  a wartością stałej sieciowej  $a$ . Zaobserwowali oni, bowiem, że im jest ona mniejsza tym wyższe jest  $T_c$  fazy FeTeSe. W pracy tej podano również implikację jaka wynika dla pewnych cech strukturalnych i ich możliwym wpływie na stan nadprzewodzący.

Dodatkowym atutem byłoby również zacytowanie publikacji S. He et al. Nature Comm. **3**, July(2012). W pracy tej autorzy raportują o wytworzeniu monowarstw układu Fe-Se naniesionych na podłoża SrTiO<sub>3</sub>. Jak podają autorzy warstwy te charakteryzują się  $T_c \sim 65$  K. Wartą zacytowania wydaje się również praca X. He et al. Phys. Rev. B **83**, 220502(2011).

W pracy tej autorzy wykazali separację chemiczną dla monokryształów FeTe<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> przy użyciu metody STM. Z drugiej strony wykazali, że monokryształy te są elektronowo jednorodne. Również warta uwagi jest praca V. Thampy et al. Phys. Rev. Lett. **108**, 107002(2012) pokazująca oscylacje podobne do oscylacji Fridela a pochodzące od atomów Fe zajmujących pozycje międzywęzłowe.

Pomimo tych drobnych uwag, pracę oceniam jako całość bardzo pozytywnie. Doktorant zadawalająco opisał stan zagadnienia i badania własne a następnie bardzo dobrze zinterpretował badania własne i wyciągnął prawidłowe wnioski.

Reasumując uważam, że Pan mgr. Dariusz J. Gawryluk w przedstawionej rozprawie doktorskiej samodzielnie rozwiązał postawione sobie zadania naukowe i wykazał się wiedzą oraz umiejętnościami wymaganymi do uzyskania stopnia doktora nauk fizycznych.

Przedstawiona praca doktorska odpowiada warunkom odpowiedniej Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

P. Porycki