

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Anny Kortyki pt.
“Influence of chemical substitutions and the oxygen content on superconducting properties of RE123 single crystals”

Badania nadprzewodników wysokotemperaturowych prowadzone są już od ponad 25 lat, a mimo to ciągle jeszcze nie powstała ogólnie akceptowalna teoria wyjaśniająca naturę wysokotemperaturowego nadprzewodnictwa. W międzyczasie pojawiły się jednak możliwości zastosowań tego typu nadprzewodników do różnego rodzaju urządzeń, od magnetometrów squidowych, do kabli nadprzewodzących i elementów elektronicznych używanych w telefonii komórkowej. Obie dziedziny, to jest badania podstawowe dążące do zrozumienia natury nadprzewodnictwa, jak też zastosowania nadprzewodników, wymagają przede wszystkim zbadania podstawowych parametrów stanu nadprzewodzącego.

I takim właśnie badaniom poświęcona jest przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr Anny Kortyki, wykonana pod kierunkiem prof. Romana Puźniaka w Instytucie Fizyki PAN. Rozprawa dotyczy wyznaczania parametrów stanu nadprzewodzącego monokryształów nadprzewodnika typu $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, gdzie Re oznacza jon ziemi rzadkiej, dalej nazywanych w skrócie ReBCO. Uważam, że tematyka rozprawy jest ważna i aktualna, i chcę od razu na wstępie podkreślić, że wyniku realizacji badań otrzymano bardzo dużo materiału doświadczalnego, a w tym sporo ważkich rezultatów. Najlepszym potwierdzeniem tego jest fakt, że zostały one już w przeważającej części opisane w 6-ciu publikacjach umieszczonych w międzynarodowych czasopiśmie. Prace te są wieloautorskie, ale mgr Kortyka jest pierwszym autorem w pięciu z nich, co świadczy o jej wiodącym wkładzie pracy w otrzymanie tych wyników.

Parametry nadprzewodzące wyznaczone zostały z pomiarów magnetycznych; doktorantka wykonała je częściowo w IFPAN, a częściowo we współpracujących ośrodkach zagranicznych w trakcie swojego stażu naukowego; część prac, wymagających skomplikowanej aparatury niedostępnej w kraju, wykonana była przez zagranicznych współpracowników, dotyczy to w szczególności wzrostu kryształów, które zostały wyhodowane na uniwersytecie w Szanghaju (Chiny), wygrzewania części kryształów wymagającego wyjątkowo długich czasów wygrzewania, a także obliczeń numerycznych wykonanych przez doktorantkę wspólnie z prof. Terryem Doyle, autorem tych programów numerycznych. Szkoda, że w rozprawie nie znalazło się jasne wyszczególnienie, które z badań przeprowadzili współpracownicy, można się tego domyślić z podziękowań zamieszczonych na końcu rozprawy.

Rozprawa doktorska liczy ok. 120 stron i składa się z 9-ciu rozdziałów, które można z grubsza podzielić na dwie części. Pierwsza część (rozdz. 1-5) obejmuje wstęp, wprowadzenie literaturowe, oraz opisy, kolejno, użytych metod pomiarowych, badanych kryształów oraz metod wyznaczania parametrów stanu nadprzewodzącego. Druga część (rozdz. 6-9) zawiera opis wyników badań doświadczalnych i ich interpretację oraz podsumowanie. Rozprawa zawiera imponującą ilość 321 pozycji bibliograficznych – pokazuje to, że autorka jest doskonale obeznana z podstawową literaturą tematu, choć muszę tu też zaznaczyć, że można się było pokusić o lepszą selekcję i ograniczenie liczby cytowanych prac do tych najważniejszych.

Rozprawa jest napisana w języku angielskim. W przeważającej części rozprawę czyta się bardzo dobrze, choć mniej lub bardziej poważne błędy językowe istnieją, są też akapity, w których autorka wyraźnie nie radzi sobie z powodów językowych z przedstawieniem wiodącej

myśli – ale uważam, że nie przeszkadza to w zrozumieniu podstawowych prezentowanych idei. Spore części niektórych rozdziałów są niemal dokładną kopią ze wspomnianych wyżej publikacji współautorstwa mgr Anny Kortyki, które ukazały się już drukiem. Rozumiem, że oryginalnym argumentem za napisaniem rozprawy po angielsku była możliwość szerszego udostępniania pracy zagranicznym współpracownikom, który to argument nie za bardzo pracuje w obecnej sytuacji. Pozostaje mi wyrazić opinię, że jednak szkoda, że rozprawa nie została napisana po polsku – pozwoliłoby to doktorantce lepiej przemyśleć tekst, i poćwiczyć polskie słownictwo w tematyce, którą zbyt często opisujemy wyłącznie po angielsku (w obecnej sytuacji to recenzentka ćwiczy polskie słownictwo).

Przechodzę teraz do bardziej szczegółowej oceny rozprawy. We wstępie autorka przedstawia cel badań, którym jest określenie parametrów stanu nadprzewodzącego, podzielonego przez autorkę na dwie grupy, „intrinsic”, oraz „extrinsic”, czyli parametry własne i parametry zewnętrzne. Do tych pierwszych należą wszystkie właściwości określone przez strukturę pasmową materiału, takie jak długość koherencji, głębokość wnikania, pierwsze, drugie, i termodynamiczne pole krytyczne, parametr anizotropii i parametr Ginzburga-Landaua. Do drugiej grupy autorka zalicza parametry związane z mechanizmem kotwiczenia wirów, a więc gęstość prądu krytycznego, pole nieodwracalności i siłę kotwiczenia wirów. Rozdział jest napisany jasno, i dobrze precyzuje cele rozprawy.

Rozdział drugi przedstawia podstawowe definicje parametrów stanu nadprzewodzącego w anizotropowych nadprzewodnikach II rodzaju, omawia pokrótce po kolei: model Londonów, teorię Ginzburga-Landaua, opis warstwowych nadprzewodników w modelu Lawrence’a-Doniacha, diagram fazowy nadprzewodników wysokotemperaturowych, wpływ kotwiczenia wirów na ten diagram, zjawisko kotwiczenia wirów Josephsonowskich równoległych do płaszczyzn CuO_2 i powstawanie mieszanych wirów w polach magnetycznych nachylonych do nich, a także model Beana. W ostatnim podrozdziale autorka przedstawia pobieżnie metodę wyznaczania pól krytycznych przy pomocy skalowania izoterm magnetyzacji – to właśnie tej metody, rozwiniętej w pracach Labusch-Doyle, autorka użyła, przy współdziałaniu prof. Doyle’a, do opracowania swoich wyników pomiarowych. Wreszcie, w ostatnich paragrafach wspomniane są pobieżnie modele drugiego maksimum magnetyzacji, którego pochodzenie nie jest dokładnie zrozumiane.

Do większości rozdziału drugiego nie mam zastrzeżeń. Jedyne niezrozumiały dla mnie problem dotyczy równania (2.7.2), którego autorka używa dalej do opisu kotwiczenia w małych polach magnetycznych. Autorka stwierdza, że tego typu eksponencjalny zanik gęstości prądu krytycznego obserwuje się w próbkach bez drugiego maksimum magnetyzacji. Jednakże, we wzorze (2.7.2) występuje wielkość „ B_{peak} ” – niezbyt rozumiem, jaki jest sens fizyczny tej wielkości przy opisie kotwiczenia w nieobecności drugiego maksimum? Czy dodanie tego kawałka równania do całego równania dla gęstości prądu krytycznego, tak jak to jest opisane w rozdziale 7 (równanie (7.3.1)) nie jest przypadkiem sztucznym wybiegiem pomagającym dobrze numerycznie opisać krzywe w obszarze małego pola?

Rozdziały trzeci i czwarty opisują, kolejno, metody pomiarowe, oraz metody wzrostu kryształów i ich wygrzewania. Opisane są one poprawnie i jasno, choć może nieco przydługo w przypadku znanych już od wielu lat metod pomiarowych. Natomiast mam zastrzeżenia do rozdziału 5, który w założeniu autorki miał przedstawić metody wyznaczania parametrów stanu nadprzewodzącego z wyników pomiarowych, ale przedstawia to zdecydowanie zbyt skrótowo. Wyobrażam sobie, że dla każdej z omawianych wielkości powinny być pokazane przykłady wyniku doświadczalnego, i metoda wyznaczenia parametru. Tak jest to zrobione dla temperatury

krytycznej wyznaczanej z pomiarów magnetyzacji d_c i a_c , i dla kątovej zależności momentu siły mierzonego w magnetometrze. Natomiast nie ma pokazanego żadnego przykładu użycia metody skalowania izoterm magnetyzacji dla wyznaczenia pola H_{c1} – a tu aż się prosi, żeby pokazać na dwóch równoległych rysunkach: wynik pomiaru izoterm magnetyzacji, i obok przeskalowane izotermy. Taka dyskusja byłaby szczególnie konieczna dla podkreślenia, w którym miejscu mogą w tej metodzie pojawiać się błędy – w końcu każde skalowanie jest z tych czy innych względów niedoskonałe – a w całej rozprawie nie ma ani słowa na temat dokładności tej metody, i błędu doświadczalnego wyznaczonego w ten sposób pola H_{c1} , a to jest podstawowy i pierwszy parametr wyznaczany w tych badaniach. Brak jest także ilustracji wyznaczania pola nieodwracalności. W równaniu (5.2.2) niezdefiniowana jest wielkość d , podane jest ono też bez żadnego komentarza, skąd się je otrzymuje; możnaby też ładniej zilustrować wykresy Kramera pokazując obok siebie oryginalne wykresy $F(B)$ przed przeskalowaniem, i po nim. Wreszcie, zabrakło mi tu komentarza na temat relacji między linią nieodwracalności, a siłą kotwiczenia wirów, co ma znaczenie dla omawianych w pracy zagadnień.

Oczywiście najciekawsza jest zawsze część rozprawy dotycząca własnych wyników badawczych, i rozdziały 6-8 są temu poświęcone. I tak, w rozdziale 6 opisane są badania monokryształów SmBCO o różnym stopniu dotlenienia. Niewątpliwie najważniejszym wynikiem tych badań, i moim zdaniem najciekawszym wynikiem przedstawionym w całej rozprawie, jest obserwacja silnego wzrostu anizotropii z obniżaniem temperatury, szczególnie dużego w mocniej niedotlenionych kryształach, wyznaczona z pomiarów kątovej zależności momentu siły. Autorka dyskutuje szczegółowo ten wynik, i porównuje go z wynikami badań w innych nadprzewodnikach, takich jak MgB2 i pniktydki; dyskusja obejmuje też szereg możliwych źródeł takiej temperaturowej zależności anizotropii, takich jak wielopasmowe nadprzewodnictwo, anizotropia powierzchni Fermiego lub anizotropia parametru porządku i szczeliny nadprzewodzącej, i kilka innych. Niestety w chwili obecnej nie da się określić, która z tych możliwości zachodzi, tym niemniej, wynik ten jest ważny dla prawidłowego opisu nadprzewodnictwa w tych materiałach.

W rozdziale tym zauważyłam kilka niedociągnięć. Przy oglądaniu rysunku 6.1.1 nasuwa się wątpliwość co do jakości dużego kryształu S4, dla którego przejście nadprzewodzące jest znacznie szersze niż dla innych próbek. Czy nie oznacza to nierównomiernego dotlenienia, i jaki wpływ może to mieć na wyniki prezentowane w tym rozdziale? Innym problemem, o którym już wspominałam, jest niedoskonałość procedury skalowania, która wydaje się być widoczna na rysunku 6.2.1. Czy ma to wpływ, i jaki, na wielkość H_{c1} ? Tabela 6.2.1 pokazuje zestaw wyznaczonych w pracy parametrów – jaka jest dokładność tych wyników (błąd eksperymentalny)? Wreszcie, na rysunku 6.2.3 porównany jest parametr anizotropii wyznaczony z obecnych badań z wynikami literaturowymi dla próbek YBCO – ale brak jest opisu, jakiej temperatury dotyczą te wyniki?

W kryształach SmBCO analizowane było również kotwiczenie wirów na podstawie pomiarów magnetyzacji – określono temperaturową zależność linii nieodwracalności, a także pole magnetyczne (crossover field), powyżej którego zaczyna być widoczny 2-wymiarowy charakter kotwiczenia wirów. We wszystkich badanych próbkach występuje drugie maksimum magnetyzacji, które rośnie i przesuwa się w stronę wyższych pól magnetycznych wraz ze zwiększaniem dotlenienia próbek, co, jak pisze autorka, jest oczekiwane ze względu na wzmocnienie kotwiczenia wirów wraz ze wzrostem dotlenienia. Czy jest to związane ze zmniejszeniem odległości międzyplaszczynowych? Z drugiej jednak strony, wraz ze wzrostem

dotlenienia maleje gęstość luk po tlenie, które także efektywnie kotwiczą wiry. Skąd wiadomo, że efekt ten jest nieistotny dla drugiego maksimum magnetyzacji?

W rozdziale 7 opisane są badania krysztalów (Y-Pr)BCO, z niewielką ilością jonów Pr podstawionych w miejsce Y. Z procedury skalowania magnetyzacji wyznaczono szereg podstawowych parametrów (znów, jak w poprzednim rozdziale, błąd eksperymentalny nie został dla nich określony). Badania kątowej zależności momentu siły pokazały, że anizotropia nie ulega zmianie z zawartością domieszki; nie zaobserwowano też zależności od temperatury, bądź pola magnetycznego. Następuje natomiast niewielkie, ale wyraźne zwiększenie drugiego pola krytycznego, i niewielkie zmniejszenie długości koherencji (tabela 7.2.1).

Dużą część tego rozdziału autorka poświęca analizie wpływu domieszkowania na kotwiczenie wirów. Tu właśnie użyty jest wzór (7.3.1), co do którego mam, jak już wspominałam, wątpliwości dotyczące pierwszego członu, który ma opisywać kotwiczenie w nieobecności drugiego maksimum magnetyzacji. W wyniku dopasowania tego wzoru do danych doświadczalnych otrzymano kilka parametrów opisujących drugie maksimum magnetyzacji, i w rozprawie omówiono szczegółowo zmiany tych parametrów z domieszkowaniem i temperaturą. Dyskusja tych wyników jest dość żmudna, dobrze, że autorka ujęła wnioski w postaci tabeli 7.3.1. Wynika z niej, a także z rysunku znormalizowanej siły kotwiczenia w funkcji pola magnetycznego (rys. 7.3.7), że domieszki Pr mają wpływ na kotwiczenie wirów głównie w wysokich polach magnetycznych. Wzrost kotwiczenia na skutek obecności domieszek został też pokazany dzięki zobrazowaniu pułapkowania strumienia magnetycznego w próbkach przy pomocy sondy hallowskiej, i jest to bardzo ewidentny wzrost. Natomiast domieszki wydają się nie mieć wpływu na położenie linii nieodwracalności na diagramie fazowym.

Muszę powiedzieć, że niedokładnie rozumiem tu dwie kwestie.

(1) Jaka jest relacja między linią nieodwracalności a kotwiczeniem wirów? Dlaczego, mimo że linia nieodwracalności nie ulega zmianie, to domieszkowanie ma jednak wpływ na kotwiczenie wirów w wyższych polach? Zmniejsza się też parametr α , wskazując na to, że w domieszkowanych próbkach zmniejsza się wpływ pola na niskopolowe kotwiczenie („background”)?

(2) Interesujące jest, że wzmocnienie kotwiczenia wraz ze wzrostem zawartości domieszki powoduje przesunięcie drugiego maksimum magnetyzacji w stronę niższych pól magnetycznych, odwrotnie niż w przypadku opisanych w rozdziale 6 próbek SmBCO. Dlaczego ma to miejsce mimo, że domieszki mają mieć nikły wpływ na kotwiczenie w niskich polach?

Rozdział 8 dotyczy badań krysztalów, w których jon Y zastąpiony jest innym jonem ziemi rzadkiej, Nd lub Sm. W krysztalach takich zwykle następuje też niewielkie podstawienie tych jonów w miejsce Ba, następuje też niewielki wzrost dotlenienia. Wyniki badań tych krysztalów porównano z badaniami optymalnie domieszkowanego krysztalu YBCO. Z pomiarów magnetyzacji wyznaczono parametry stanu nadprzewodzącego (znów, jak w poprzednich rozdziałach, brak jest dyskusji dokładności wyników). W szczególności, zaobserwowano istotne zmniejszenie długości koherencji, oraz zwiększenie drugiego (i termodynamicznego) pola krytycznego w krysztale z samarem, a także znaczny wzrost parametru anizotropii, w porównaniu z YBCO. Zmiany anizotropii autorka zasadnie wiąże ze zmianą stałej sieci c na skutek dużego promienia jonowego samaru.

Prąd krytyczny w krysztalach SmBCO oraz NdBCO, mierzony w tej samej temperaturze T/T_c w rośnie w obszarze pośrednich pól magnetycznych, i obniża się w wysokich polach w porównaniu z YBCO. Analiza drugiego maksimum magnetyzacji pokazała podobne zachowanie kotwiczenia wirów w krysztalach z Nd i Sm. W szczególności pokazano, że wykres

znormalizowanej siły kotwiczenia w funkcji znormalizowanego pola nie zależy od temperatury, i jest identyczny w obu krysztalach, co sugeruje ten sam mechanizm kotwiczenia. Autorka proponuje związać mechanizm kotwiczenia wirów w pośrednich polach z obecnością podstawień Nd lub Sm w miejsce baru, co wydaje się zasadne.

Badania pokazały też obniżanie linii nieodwracalności w krysztalach SmBCO oraz NdBCO w porównaniu z YBCO. Autorka na str. 96 pisze, że jest to związane z niską koncentracją nośników i niskim termodynamicznym polem krytycznym – niezbyt mi się to zgadza z danymi z tabeli 8.2.1, gdzie kryształ SmYBCO ma ewidentnie nieco wyższe termodynamiczne pole krytyczne niż pozostałe krysztaly (chyba że jest to w granicach błędu) ?

Podsumowując całość moich uwag na temat rozprawy, uważam, że praca zawiera bardzo dużo bogatego materiału doświadczalnego. Wydaje mi się, że w chwili obecnej nie można zinterpretować jednoznacznie wielu z tych wyników, ze względu na brak odpowiednich modeli teoretycznych. Tym niemniej, autorka podjęła próbę interpretacji na gruncie istniejących modeli, i udało jej się wyciągnąć pewne podstawowe wnioski dotyczące właściwości badanych krysztalów.

Mimo pewnych uwag krytycznych, stwierdzam, że przedstawiona rozprawa jest bardzo dobra i spełnia w zupełności wymogi stawiane pracom doktorskim. W związku z tym wnoszę o dopuszczenie mgr Anny Kortyki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Marta Cielak