

Dr hab. Krzysztof Rogacki, prof. INTiBS
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych,
Polska Akademia Nauk,
Wrocław

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr. Anny Kortyki

p.t. "*Influence of chemical substitutions and the oxygen content on superconducting properties of RE123 single crystals*"

Praca poświęcona jest badaniom wpływu podstawień chemicznych i zawartości tlenu na samoistne i niesamoistne właściwości magnetyczne nadprzewodników wysokotemperaturowych z rodziny $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ (Y123). Kompleksowo przebadano wpływ tych czynników na wartość samoistnych parametrów krytycznych, takich jak temperatura krytyczna (T_c), dolne (H_{c1}), górne (H_{c2}) i termodynamiczne (H_c) pole krytyczne, zasięg koherencji (ξ), głębokość wnikania (λ), anizotropia stanu nadprzewodzącego (γ), oraz niesamoistnych parametrów krytycznych, takich jak pole nieodwracalności (H_{irr}), gęstość siły pinningu (F_p) i gęstość prądów krytycznych (j_c). Parametry te w pełni charakteryzują właściwości nadprzewodzące badanych materiałów, stąd otrzymane wyniki stanowią ważny wkład do ciągle trwającego, pomimo 25 lat intensywnych badań, procesu zmierzającego do zrozumienia nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego. Przedstawione wyniki są ważne również z uwagi na coraz większe zainteresowanie zastosowaniami nadprzewodników wysokotemperaturowych typu Y123 w związku z pokonaniem, również po blisko 25 latach prac, problemów wynikających z anizotropii i słabych właściwości metalicznych tego materiału, który jednak charakteryzuje się optymalnie najlepszymi parametrami nadprzewodzącymi. Temat rozprawy uważam zatem za ważny i aktualny.

W przedstawionej pracy doktorskiej badano monokryształy takich związków jak Y123, (Y,Pr)123, Sm123 i Nd123, o optymalnej lub prawie optymalnej (z uwagi na T_c) zawartości tlenu oraz, w przypadku związku Sm123, kryształy o znacznie obniżonej zawartości tlenu i stąd obniżonej wartości T_c . Do związku Y123 podstawiano w małych ilościach Pr, by zbadać wpływ tego szczególnego jonu z rodziny ziem rzadkich na właściwości nadprzewodzące materiału, oraz Sm i Nd, które tworzą ciekawe z uwagi na zastosowania roztwory $(\text{Nd,Sm})_{1+y}\text{Ba}_{2-y}\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$. Skoncentrowano się na badaniach magnetyzacji (M) oraz momentu skręcającego (ang. *torque*) (τ) mierzonych, odpowiednio, za pomocą magnetometrii SQUID-

owej i torsyjnej, przy czym ta ostatnia wyśmienicie nadaje się do badania anizotropii nawet bardzo małych kryształów, nawet w silnych polach magnetycznych. Okazjonalnie badano też podatność zmiennoprądową oraz wartość zamrożonego pola magnetycznego za pomocą sondy Halla. Otrzymane wyniki analizowano w oparciu o wiedzę dostępną w literaturze, którą w miarę potrzeb twórczo rozwijano.

Praca liczy 122 strony i składa się z krótkiego wstępu, 7. zasadniczych rozdziałów, podsumowania wyników, podziękowań współautorom prac i twórcom kryształów, spisu 321 (!) pozycji literaturowych, spisu 9 publikacji z udziałem doktorantki oraz życiorysu. Lista współautorskich publikacji związanych z realizowaną tematyką zawiera 6 prac, w tym 2. będące wynikiem prezentacji konferencyjnych, opublikowanych w recenzowanych czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, w tym 1 praca w Phys. Rev. B, 3 prace w Supercond. Sci. Technol. oraz po jednej pracy w Physica C i J. Phys: Conf. Ser. W 5. pracach doktorantka jest na liście autorów na pierwszym miejscu. Moim zdaniem jest to wynik imponujący.

Rozdział 1. jest zwięzłym i dobrym wprowadzeniem do zagadnień nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego związanych z tematem rozprawy. W rozdziale tym analizuje się najważniejsze odkrycia w zakresie nadprzewodnictwa w ostatnich 25. latach i formułuje ważne pytania, na które ciągle jeszcze nie znamy odpowiedzi. Na niektóre z nich doktorantka spróbuje odpowiedzieć w prezentowanej rozprawie. W rozdziale 1. zwraca się również uwagę na znaczenie związków typu Y123 dla wysokoenergetycznych aplikacji. Wymienia metody zwiększenia siły pinningu, a więc i gęstości prądów krytycznych, przy czym niektóre z tych pomysłów są realizowane i badane w przedstawionej pracy. W rozdziale 2. omówiono szczegółowo zagadnienia teoretyczne, które zostaną wykorzystane do interpretacji wyników eksperymentalnych. W rozdziałach 3. i 4. przedstawiono zastosowane metody pomiarowe, opisano metody otrzymywania monokryształów oraz scharakteryzowano badane kryształy określając ich podstawowe właściwości nadprzewodzące. W rozdziale 5. opisano metody wyznaczania samoistnych i niesamoistnych parametrów nadprzewodzących na podstawie pomiarów magnetyzacji oraz momentu skręcającego. Zasadniczą część pracy stanowią rozdziały 6, 7 i 8, w których zawarto wyniki eksperymentalne, ich analizę i interpretację.

Praca napisana jest jasno, w zasadzie nie zawiera błędów merytorycznych i nie budzi wątpliwości, poza drobnymi wyjątkami, o których wspomnę w dalszej części recenzji. Doktorantka prezentuje bardzo dobrą znajomość tematyki i orientuje się w literaturze światowej. Wybór omawianych zagadnień jest trafny, a metodyka badań umożliwia realizację stawianych celów. Materiał badawczy został starannie wybrany i znakomicie scharaktery-

zowany. Analiza otrzymanych wyników jest właściwa. Autorka precyzyjnie definiuje występujące w pracy wielkości fizyczne oraz wprowadza oznaczenia, które potem konsekwentnie używa. To bardzo ułatwia czytanie. Przejrzyste i staranne rysunki świetnie ilustrują otrzymane wyniki. Przedstawione w kilku miejscach tabele są dobrym podsumowaniem rezultatów i stanowią źródło ważnych informacji na temat istotnych właściwości badanych materiałów.

Rozdziały rozprawy poświęcone wynikom eksperymentalnym zakończono zwięzłym podsumowaniem, a w rozdziale 9. przedstawiono obszerne i szczegółowe wnioski dotyczące całej pracy. Stąd nie widzę potrzeby szerokiego omawiania osiągniętych rezultatów. Z wnioskami zawartymi w rozprawie zasadniczo zgadzam się, choć istnieją tu drobne wyjątki czy nieścisłości, które chciałbym teraz przedstawić:

1. Na stronie 82. sformułowano stwierdzenie: "*Intrinsic pinning by the layered structure is dominant at temperatures close to T_c , whereas pinning by twin boundaries is dominant at slightly lower temperatures and is present only for vortices aligned with the twin boundaries [97]*". Stwierdzenie to budzi moje wątpliwości, ponieważ pinning spowodowany strukturą warstwową związków typu Y123 powinien być efektywny w temperaturach niskich, gdzie zasięg koherencji ξ jest porównywalny z odległością pomiędzy płaszczyznami CuO_2 lub z rozmiarem tych płaszczyzn. Natomiast w temperaturach wyższych, wraz ze wzrostem ξ , może dojść do kotwiczenia wirów na obiektach większych, takich jak dyslokacje czy granice ziaren.

2. W podsumowaniu do rozdziału 8. doktorantka stwierdza: "*The vortex pinning in Y123 is strongly field-dependent, while a minimal effect of increasing temperature and field on the vortex pinning was found for (Nd,Sm)123*". Analiza rysunku 8.3.9 pokazuje, że jest akurat odwrotnie: słabsza zależność gęstości prądu krytycznego, a więc i siły pinningu, od wartości pola magnetycznego obserwowana jest dla kryształu 90K-Y123.

3. W wnioskach końcowych (str. 101) autorka pisze: "*A lot of attention was drawn to Sm123 due to its higher T_c and higher critical current densities as compared to Y123*". Zdanie to jest prawdziwe tylko jeśli dodamy "*at low fields*", co wynika z rysunku 8.3.9. Podobna uwaga dotyczy zdania "*Compared to Y123, the (Nd,Sm)123 superconductors are characterized by better pinning properties, ...*" na str. 103.

Chciałbym teraz podzielić się uwagami i wątpliwościami oraz zadać kilka pytań, które nasunęły mi się podczas studiowania rozprawy:

1. W wielu miejscach w pracy wyznacza się gęstość prądów krytycznych w oparciu o rozszerzony model Beana. Na jakiej podstawie wylicza się $j_c(H)$ dla $H \approx 0$, skoro nie został osiągnięty stan pełnej penetracji, M silnie zależy od wartości H , a więc nie jest spełnione podstawowe założenie modelu Beana? W konsekwencji otrzymuje się sztucznie podwyższone wartości $j_c(H \approx 0)$, patrz rys. 6.6.5, 7.3.6, 8.3.9, czego zazwyczaj nie obserwuje się w przypadku $j_c(H \approx 0)$ mierzonego bezpośrednio, czyli metodą transportową.

2. Zasadnicza część rozdziału 6. poświęcona jest anizotropii właściwości nadprzewodzących związku Sm123 o różnej zawartości tlenu, stąd o różnej T_c . Do określenia anizotropii H_{c2} użyto eksperymentalnie zaawansowanej i trudnej metody magnetometrii torsyjnej. Metoda ta często przewyższa inne bardziej tradycyjne sposoby określania anizotropii (np. pomiar H_{c2} lub λ), ale niesie ze sobą pewne trudności interpretacyjne otrzymanych wyników. Otóż parametr γ , który opisuje anizotropię H_{c2} , w ogólnym przypadku może być zależny od wartości przyłożonego pola H (patrz str. 52 oraz rys. 6.4.3 i 6.4.4). Chciałbym spytać, jak można wyobrazić sobie, np. w oparciu o diagram fazowy H - T , zależność parametru $\gamma = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$ od wartości pola H ? Jaką fizyczną interpretację ma zależny od pola parametr γ występujący w równaniu 5.1.4? Wydaje mi się, że w pracy należałoby nieco więcej o tym napisać.

3. W odniesieniu do wszystkich badanych kryształów wyznaczono zależność $H_{irr}(T)$ na podstawie pomiarów $M(H)$. Nigdzie w pracy nie znalazłem kryterium odczytu H_{irr} . Ponieważ definicja H_{irr} silnie zależy od dokładności pomiaru, a więc i od wielkości sygnału, brak jasnego kryterium utrudnia porównanie zależności $H_{irr}(T)$ otrzymanych w pracy z danymi literaturowymi. Z uwagi na różną wielkość kryształów użytych do badań, nie wiadomo, czy zastosowane w pracy kryterium jest względnie/odpowiednio jednakowe.

4. W rozdz. 6. przedstawiono wyniki badań dwóch zestawów monokryształów Sm123, nazwanych "duże" i "małe" (patrz Tabela 6.1.1), przygotowanych w identycznych warunkach. Jak wynika z rysunków 6.1.1 i 6.1.2, temperatury T_c kryształów "dużych" i "małych" różnią się bardziej niż wynikałoby to z zastosowanych różnych metod pomiarowych. Chciałbym spytać, i liczę na szczerą odpowiedź, czy dokonując porównań wyników otrzymanych dla różnych związków w temperaturach bliskich T_c , a takich wyników w pracy jest większość, doktorantka była świadoma ograniczeń jakie niesie z sobą fakt występowania wyraźnych różnic w parametrach nadprzewodzących "identycznych" (z założenia) kryształów?

5. Na stronie 53. stwierdzono: "*High value of the anisotropy parameter of underdoped crystals may exclude accurate determination of anisotropy of the upper critical field in transport measurements due to problems with $H \parallel ab$ orientation of the sample*". Jest to zdanie

zbyt pesymistyczne. W odniesieniu do badań transportowych istnieje prosty, choć nie zawsze możliwy do zrealizowania, sposób precyzyjnego wyznaczenia orientacji kryształu $H \parallel ab$. Proszę dowiedzieć się jaki.

6. W rozdz. 7. badano dwa zestawy monokryształów YPr123, "duże" i wycięte z nich "małe" (patrz Tabela 7.1.1). Nurtuje mnie pytanie, dlaczego grubości kryształów "dużych" i "małych" są różne? Jeżeli kryształy "małe" były cięte w płaszczyźnie ab , to dlaczego nie starano się utrzymać mniej więcej stałego stosunku wymiarów $x:y:z$, by wyeliminować trudny do określenia różny wpływ współczynnika demagnetyzacji?

W pracy wystąpiły drobne błędy, których jest jednak niewiele, i które w żaden sposób nie obniżają walorów merytorycznych rozprawy. Niektóre z nich chciałbym wymienić z obowiązku recenzenta, w przekonaniu, że pomoże to doktorantce w pisaniu i redagowaniu prac naukowych:

1. Strona 29, rys. 4.1; przedstawiony diagram fazowy dla związków typu RE123 jest zbyt uproszczony i nie oddaje istotnej różnicy występującej pomiędzy charakterystycznym diagramem fazowym dla tej właśnie rodziny i diagramami dla pozostałych nadprzewodników wysokotemperaturowych.

2. Strona 75, drugi akapit; stwierdzono: "*Pinning at low fields is probably due to oxygen vacancies and the small amount of Pr ions has no effect here. At high fields, on the other hand, the pinning force density strongly depends on the Pr content*". Stwierdzenie to wydaje się być niezgodne z rys. 7.2.2. Z rysunku tego wynika, że jest akurat odwrotnie.

3. Strona 78, drugi akapit; stwierdzono: "*The irreversibility field was reported to scale with $\gamma^2 s^{-1}$, see Ref. [278]*". W podany sposób skaluje się tzw. "pole topnienia" wirów, H_m , a nie H_{irr} , które na diagramie fazowym leży zwykle poniżej H_m (patrz, np., ref. [278]).

Do najważniejszych i najciekawszych wyników przedstawionych w recenzowanej rozprawie zaliczam:

1. Pierwsze doniesienie o silnej temperaturowej zależności anizotropii magnetycznej (γ) w domieszkowanych nadprzewodnikach wysokotemperaturowych typu Y123 o obniżonej temperaturze krytycznej. Obserwacja ta ma znaczenie w kontekście możliwości realizacji w miedzianach nadprzewodnictwa wielopasmowego.

2. Zbadanie zachowania się anizotropii γ w zależności od wartości temperatury i pola magnetycznego dla kilku związków z rodziny RE123 oraz wskazanie na przyczyny występowania różnic i podobieństw.

3. Wyznaczenie wartości kompletu samoistnych i niesamoistnych parametrów nadprzewodzących (dla konfiguracji H równoległe do osi c kryształu) dla kilku związków z rodziny Y123 i RE123 o różnym stopniu zdomieszkowania.

4. Pokazanie wpływu podstawienia niewielkich ilości Pr w miejsce Y na gęstość prądów krytycznych (j_c) optymalnie zdomieszkowanego związku Y123 oraz określenie zależności j_c od temperatury i pola magnetycznego.

5. Zaobserwowanie silnego kotwiczenia wirów pomiędzy płaszczyznami i wyjaśnienie tego zjawiska w oparciu o występowanie wirów o strukturze schodkowej.

Do wniosków sformułowanych w pracy chciałbym dołączyć jeszcze swój własny, który nasunął mi się podczas analizowania wyników. Oto wniosek: w wysokich polach magnetycznych najsilniejszy pinning, stąd najwyższe wartości j_c , spowodowany jest wakansami tlenowymi w kryształach o największej względnej gęstości kondensatu nadprzewodzącego. Zaryzykowałbym stwierdzenie, że pinning ten ma charakter kolektywny, co gwarantuje efektywne wykorzystanie nieregularnie rozmieszczonych centrów zaczepiania nici wirowych.

Podsumowując uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa jest bardzo interesująca. Wysoki poziom otrzymanych wyników eksperymentalnych oraz szczegółowa ich interpretacja świadczą o dużym zaangażowaniu doktorantki. Brak nie zawsze pełnego wyjaśnienia obserwowanych zjawisk jest wyrazem ciągle jeszcze słabego stanu wiedzy teoretycznej na temat istoty nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego oraz zachowania się wirów magnetycznych w materiałach charakteryzujących się silną anizotropią. Jestem przekonany, że pani mgr Anna Kortyka wykonała bardzo dobrą pracę, która z nawiązką spełnia wymogi stawiane przez odpowiednią ustawę. **Stawiam wniosek o przyjęcie rozprawy** oraz o dopuszczenie pani mgr Anny Kortyki do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę ważne rezultaty uzyskane w pracy oraz fakt, że pani mgr Anna Kortyka jest pierwszym autorem pięciu prac prezentujących wyniki rozprawy, opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych, **wnioskuję o wyróżnienie jej pracy doktorskiej.**

Wrocław, 8. 02. 2011

