

Prof. dr hab. Marta Cieplak  
Instytut Fizyki PAN  
Al. Lotników 32/46,  
02-667 Warszawa

Warszawa, 20.10.2023

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Marka Giebułtowskiego pt.  
“Thermal fluctuations in high-temperature superconductors (Fluktuacje termiczne w nadprzewodnikach wysokotemperaturowych)”

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa wykonana została na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica (AGH) w Krakowie pod kierunkiem promotora dr hab. inż. Wojciecha Tabisia. Promotorem pomocniczym był dr Ryszard Zalecki.

Praca dotyczy syntezy i podstawowej charakteryzacji ceramicznych, wysokotemperaturowych nadprzewodników z grupy miedzianów na bazie talu, zwanych także miedzianami talowymi, o wzorze chemicznym  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$  (w skrócie Tl-2223); w pracy zbadano także możliwości podstawień chemicznych pierwiastków kobaltu i niklu w miejsce miedzi, a także gadolinu w miejsce wapnia. Z tego punktu widzenia tytuł rozprawy jest nieco zbyt ogólny, bo sugeruje badania również innych typów nadprzewodników wysokotemperaturowych. Rozprawa napisana jest w języku angielskim, w mojej ocenie językowo jest bez zarzutu.

Rozprawa składa się z siedmiu rozdziałów, do każdego z rozdziałów dołączony jest oddzielny spis literatury (z wyjątkiem rozdziału szóstego, który zawiera podsumowanie badań). Rozdział 1-szy jest wstępem do całości i zawiera historyczne wprowadzenie do tematu nadprzewodnictwa, w tym nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego, oraz krótki opis możliwych zastosowań nadprzewodników; druga część wstępu opisuje pokrótce tematykę rozprawy.

Rozdział 2-gi podzielony jest na dwa podrozdziały, 2.1 i 2.2, z których pierwszy przedstawia teoretyczne podstawy opisu nadprzewodnictwa, poczynając od pierwszych modeli dwóch cieczy, przez model Londonów, model BCS, i teorię Ginzburga-Landaua, której poświęcone jest dużo miejsca, i wreszcie opis fluktuacji termodynamicznych, które pojawiają się w pobliżu temperatury krytycznej przejścia fazowego do stanu nadprzewodzącego,  $T_c$ . Wiele obserwowanych doświadczalnie wielkości, takich jak przewodnictwo elektryczne, podatność magnetyczna, czy też ciepło właściwe, których badania opisane są w dalszej części pracy, zależą potęgowo od zredukowanej temperatury, czyli ilorazu temperatury i temperatury krytycznej,  $T_c$ . Wykładnik takiej zależności potęgowej w pobliżu  $T_c$ , zwany wykładnikiem krytycznym, jest przedmiotem wielu badań w przypadku nadprzewodników, zarówno wysokotemperaturowych jak też konwencjonalnych, ponieważ często pozwala na ocenę wymiarowości badanego układu fizycznego. Jako przykład autor podaje wkłady do przewodnictwa, w tym człon Aslamazowa-

Larkina oraz Maki-Thompsona, wraz z ich zależnością od zredukowanej temperatury. Podrozdział 2.1 kończy się stwierdzeniem, że (cytuję) „w tej pracy fluktuacje w wybranych miedzianach będą analizowane w oparciu o podejście Ginzburga-Landaua”. Mam zastrzeżenie do tego stwierdzenia, i do opisu modeli fluktuacji, który moim zdaniem jest niepełny. Problem polega na tym, że (o ile dobrze rozumiem) modele teoretyczne oparte o funkcjonal Ginzburga-Landaua z przybliżonym dodatkiem małych fluktuacji (w tym także mikroskopowe teorie Aslamazowa-Larkina oraz Maki-Thompsona) w przypadku nadprzewodników wysokotemperaturowych nie dają dobrego opisu w obszarze krytycznym w bezpośredniej bliskości  $T_c$ , lecz dopiero w nieco wyższych temperaturach. Natomiast w obszarze krytycznym lepszy opis daje model oparty o teorie skalowania (teorie grupy renormalizacji), tzw. model XY, oryginalnie zaproponowany do opisu przejść krytycznych w układach magnetycznych i w nadciekłym helu. Wykładniki krytyczne w modelu XY i w modelu Ginzburga-Landaua są inne, o czym można przeczytać w pracy z 1987 roku, *C. Lobb, Phys. Rev. B 36, 3930 (1987)*. Autor niniejszej rozprawy cytuje zresztą tę pracę i stosuje wzory na wykładniki krytyczne wynikające z modelu XY w analizie doświadczenia (w obszarze krytycznym) w rozdziale 5-tym, zatem brak przynajmniej pobieżnego wspomnienia o tym modelu w rozdz. 2-gim jest istotnym niedopatrzeniem.

Podrozdział 2.2 poświęcony jest podstawowym własnościom nadprzewodników wysokotemperaturowych, w tym struktury krystalograficznej - zwłaszcza miedzianów talowych, których dotyczy rozprawa – pokazano m.in. całą gamę związków różniącą się ilością płaszczyzn miedziowo-tlenowych w komórce elementarnej. Dalej omówiona jest struktura elektronowa, i przedstawiona jest dość obszerna dyskusja najnowszych wyników badań diagramu fazowego, w tym ewolucji powierzchni Fermiego i możliwych implikacji dla mechanizmu nadprzewodnictwa. Opis ten, zawierający dużo odnośników do literatury, jest rozbudowany i świadczy o dobrym rozeznaniu autora w literaturze przedmiotu. Niestety, ostatni podrozdział, dotyczący fluktuacji nadprzewodzących, będących przecież głównym tematem rozprawy, potraktowany jest bardzo pobieżnie: tekst zawiera jedynie szereg ogólnych stwierdzeń, i nie ma praktycznie żadnych odnośników ani dyskusji dotyczącej tego tematu (trzy odnośniki umieszczone w podrozdziale 2.1, które dotyczą fluktuacji, stosują głównie opis oparty o teorię Ginzburga-Landaua). Tymczasem badania fluktuacji i wyznaczanie wykładników krytycznych były prowadzone od samego początku badań nadprzewodników wysokotemperaturowych; obserwowano zarówno wykładniki krytyczne zgodne z modelem XY, jak też, w wyższych temperaturach, te zgodne z członami Aslamazowa-Larkina i Maki-Thompsona (na przykład, *C.J. van der Beek et al., Phys. Rev. B 75, 100501(R) (2007)*; *H. Xu et al., Phys. Rev. B 80, 104518 (2009)*, i inne). Niezależnie od tego trzeba jeszcze wspomnieć, że w wielu wysokotemperaturowych nadprzewodnikach obserwuje się przejście od wymiarowości 3D do 2D w temperaturach zdecydowanie wyższych niż obszar obowiązywania fluktuacji Aslamazowa-Larkina; to przejście sygnalizuje załamanie się przybliżonego podejścia Ginzburga-Landaua (na przykład, *Cimberle et al., Phys. Rev. B 55, R14745 (1997)*). Oczywiście przedmiotem rozprawy są próbki polikrystaliczne, co dodatkowo

komplikuje interpretację – tym niemniej, przy czytaniu rozprawy bardzo brakuje krótkiego przeglądu literatury na ten temat.

W rozdziale 3-m opisane są techniki doświadczalne użyte przez autora do oceny jakości zsyntezowanych materiałów, a więc dyfrakcja promieni X oraz skanningowa spektroskopia elektronowa (SEM), które są użyte do badań strukturalnych, a następnie pomiary magnetyczne, w tym podatności AC oraz pomiary w stałym polu magnetycznym przy użyciu magnetometru wibracyjnego, pomiary oporności elektrycznej w zerowym polu magnetycznym oraz w polu różnym od zera, i wreszcie, pomiary ciepła właściwego. Wszystkie te techniki opisane są poprawnie, choć brak jest na przykład wyjaśnienia, jaki efekt fizyczny odpowiedzialny jest za poszerzenie przejścia nadprzewodzącego w polu magnetycznym, i dlatego da się ono opisywać wzorem  $\Delta T = C + T^n$ . Podoba mi się natomiast opis pomiarów podatności AC w próbkach polikrystalicznych, w których obserwuje się dwa maksima w absorpcyjnej części podatności  $\chi''$ , związane z dwoma różnymi przejściami do stanu nadprzewodzącego w takich materiałach: przejściem wewnątrz- i międzyziarnowym. Trochę szkoda, że nie zawsze do ilustracji wyników pomiarów autor używa własnych wyników dla miedzianów talowych, zastępując je czasem rysunkami z literatury (jak np. Rys.3.7 dla nadprzewodnika  $YBa_2Cu_3O_7$ ).

W rozdziale 4-ym przedstawiony jest proces syntezy materiałów wraz z wynikami badań strukturalnych. Proces ten jest dość skomplikowany ze względu na dużą lotność talu, co przy syntezie przy użyciu tlenków jako startowych materiałów często prowadzi do niedoboru talu w próbkach. Dlatego autor zastosował metodę wstępnej syntezy prekursorów  $BaCuO_2$  oraz  $CaCuO_2$ , lub odpowiednio zmodyfikowanych prekursorów w przypadku domieszkowania metalami przejściowymi lub gadolinem. Badania strukturalne prekursorów (dyfrakcja, SEM oraz metody analizy chemicznej) pokazały, że są one w dużym stopniu jednofazowe (odpowiednio, ponad 99% lub 80%), choć nieco gorsze wyniki otrzymano w przypadku prekursorów przygotowanych do wprowadzania domieszek Co, Ni lub Gd. Prekursory zostały następnie użyte do syntezy związku Tl-2223 przy pomocy reakcji ciała stałego, tzn. wygrzania zmielonych proszków prekursorów oraz tlenu talowego, po uprzednim ściśnięciu ich w postaci pastylki, i owinięciu pastylki w folię srebrną w celu zahamowania ucieczki talu. Ostatnim krokiem procesu było wygrzewanie w tlenie w celu właściwego dotlenienia próbek. Autor wykonał potężną pracę nad optymalizacją procesu syntezy, w tym doboru temperatury i czasu syntezy. Podstawowym kryterium wyboru optymalnych warunków były własności nadprzewodzące, w tym najwyższa temperatura  $T_c$  oraz szerokość przejścia, szacowane z pomiaru maksimum absorpcyjnej części podatności  $\chi''$ . W następnym kroku autor dobierał optymalne warunki dotleniania – okazało się, że wewnątrzziarnowa temperatura krytyczna ma maksimum przy temperaturze dotleniania 760 C (tu niezupełnie rozumiem, czym różni się proces dotleniania 40 h od procesu 20 h+20 h ?).

Część 4.6 zawiera opis własności strukturalnych otrzymanych materiałów. Większość z nich oprócz większościowej fazy Tl-2223 zawiera dużą przymieszkę (ponad 5%) fazy Tl-2212, innego talowego związku o niższej temperaturze krytycznej. Inną talową mniejszościową fazą czasami obserwowaną jest Tl-2201. Zawartość tych mniejszościowych faz talowych rośnie przy

wydłużaniu czasu dotleniania. Tym niemniej, autor prezentuje również dyfraktogram, w którym nie widać takich mniejszościowych faz talowych (Rys. 4.25) – nie jest dla mnie jasne z opisu, czy wiadomo, dlaczego udaje się czasem uzyskać takie próbki? Poza fazami talowymi, obserwowane są również inne domieszki w niewielkich ilościach, takie jak tlenki CaO lub CuO, a także nieprzereagowane resztkowe ilości  $Tl_2O_3$  lub  $BaCuO_2$ . Wreszcie, synteza materiałów z podstawieniami Co, Ni lub Gd pokazała, że podstawienia te promują wzrost zawartości fazy Tl-2212 kosztem fazy Tl-2223. Oprócz dyfraktogramów, autor prezentuje również zdjęcia z SEM, które pokazują bardzo zróżnicowaną, granulowaną mikrostrukturę wytworzonych materiałów.

Rozdział 5-ty przedstawia wyniki badań kilku własności fizycznych dla wybranych próbek, podatności AC (podrozdział 5.1), oporności (5.2), prądu krytycznego (5.3), histerezy magnetycznej (5.4) oraz ciepła właściwego (5.5). Muszę na wstępie zaznaczyć, że materiał tego rozdziału nie jest dobrze uporządkowany, i często trudno zrozumieć, skąd wynikają wnioski, a czasem tych wniosków po prostu brak.

W części 5.1.1 autor w sposób przekonujący omawia wpływ dotlenienia na podatność AC. Nieco wątpliwe wydaje mi się twierdzenie, że maksimum  $\chi''$  związane z wewnątrzziarnowym  $T_c$  pozostaje stałe w funkcji rosnącego pola AC – wynika to najprawdopodobniej z niewielkiej amplitudy badanego pola. W części 5.1.3 omówione są wyniki pomiarów dla próbek z podstawieniami; w tym przypadku są to raczej jakościowe wyniki pokazujące gwałtowne obniżanie  $T_c$  dla domieszki Ni, i znacznie słabszy, niemonotoniczny wpływ domieszki Co. Szkoda, że nie ma komentarza, jak to się porównuje do podstawień w innych nadprzewodnikach wysokotemperaturowych.

W części 5.1.2 autor próbuje oszacować wykładniki krytyczne dla próbek bez podstawień. Jest to ciekawy problem, niestety, bardzo źle przedstawiony, z kilku powodów. Po pierwsze, autor nie komentuje, skąd biorą się wzory na wymiarowość układu w obszarze krytycznym (są trzy odnośniki do literatury, ale nigdzie nie pada stwierdzenie, że chodzi o model XY). Po drugie, Rys.5.5, który przedstawia zależność wykładników krytycznych wewnątrz- i międzyziarnowych od pola magnetycznego dla najlepszej z próbek otrzymanych przez autora (#59N) nie jest poprzedzony rysunkiem przedstawiającym oryginalne dane podatności dla tej próbki, brak też rysunku typu  $\log|\chi| - \text{vs} \log(\tau)$ , gdzie  $\tau = |(T - T_c)/T_c|$ . Rysunek log-log pojawia się dalej, w podrozdziale opisującym oporność (Rys. 5.21b), ale zawiera on dane tylko dla przypadku  $T_c$  międzyziarnowego, i pokazane są na nim dwa wykładniki krytyczne. Natomiast w podrozdziale o podatności nic na ten temat nie wspomniano, na rys. 5.5 pokazano trzy różne wartości wykładników, ale dla jakich parametrów są one wyliczone, nie wiadomo: dla jakich zakresów  $\tau$ , i dla jakiej wartości temperatur krytycznych wewnątrzziarnowych i międzyziarnowych (czy określenie tych wartości  $T_c$  jest w ogóle możliwe zważywszy na dużą szerokość maksimów  $\chi''$ , i jaki jest błąd odczytu tych wartości). W związku z tym trudno sobie wyrobić pogląd, na ile te dane cokolwiek sensownie reprezentują. Nie ma komentarza na temat różnic wykładników dla  $T_c$  wewnątrz i między ziarnami.

Nieco lepiej przedstawiają się opisy badań oporności w podrozdziale 5.2, choć tu też logiczny ciąg prezentacji wyników nie zawsze jest zachowany. Na przykład na wstępie autor przedstawia rysunki oporności dla próbek otrzymanych w Bratysławie – bez jakiegokolwiek komentarza. Dopiero cofając się do tabeli na str.104 można odkryć, że  $T_c$  dla tych próbek rośnie ze wzrostem temperatury syntezy; szkoda, że nie jest to explicite w tym miejscu napisane. W części 5.2.1 autor opisuje wpływ stałego pola magnetycznego (domniemywam, że prostopadłego do kierunku płynącego prądu) na przejście do stanu nadprzewodzącego. Nawiasem mówiąc, widać z Rys. 5.13 dla najlepszej jakościowo próbki, że oporność nie spada całkowicie do zera w żadnym polu, a więc fazy mniejszościowe dają spory wkład do oporności. Rys. 5.15 pokazuje dla jednej z próbek dopasowanie zmiany  $T_c$  w funkcji pola wzorem  $\Delta T = C + T^n$  – znów brak jest komentarza, jaki efekt jest za to odpowiedzialny, choć podany jest odnośnik do literatury; autor nie komentuje także, czy i jak zależność ta zmienia się dla różnych próbek. Przypuszczalnie, zważywszy na obecność różnych mniejszościowych faz w próbkach, trudno oczekiwać jakiegoś spójnego wyniku, ale szkoda, że nie jest to opisane. W części 5.2.2 zaprezentowane są wyniki dla próbek z podstawieniami, dla których wpływ pola magnetycznego na kształt przejścia jest bardzo zróżnicowany na skutek dużego wkładu mniejszościowej fazy talowej.

Wreszcie, w częściach 5.2.3 – 5.2.5 podjęta jest próba określenia wykładników krytycznych z pomiarów oporności po stronie temperatur wyższych niż  $T_c$ . Procedura ta wymaga najpierw wyznaczenia przewodnictwa fluktuacyjnego,  $\Delta\sigma$ , poprzez odjęcie przewodnictwa w stanie normalnym od całkowitego przewodnictwa; autor słusznie dyskutuje wpływ na tę procedurę użytego zakresu oporności w stanie normalnym, i pokazuje, kiedy ten wpływ jest mały. Pominięty jest natomiast wpływ wyznaczonej wartości  $T_c$  na kształt zależności  $\log(\Delta\sigma)$  od  $\log \varepsilon$ , gdzie  $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ . Wpływ ten jest zwykle bardzo znaczny w obszarze krytycznym, i warto byłoby to sprawdzić; jest to pokazane na przykład w pracy *Hopfengartner et al., Phys. Rev. B 44, 741 (1991)*; takie niewłaściwie wyznaczone  $T_c$  może prowadzić do zmiany kształtu zależności log-log od wklęsłej do wypukłej, jak to zauważa autor dla swoich wyników dla różnych próbek. Oczywiście w przypadku polikrystalicznych próbek z fazami mniejszościowymi poprawne określenie  $T_c$  może być problematyczne, i być może stąd biorą się te dziwne kształty. Dlatego wnioski dotyczące wymiarowości próbek z podstawieniami budzą moje wątpliwości. W jednym przypadku, najlepszej próbki przedstawionej na Rys. 5.21a, kształt krzywej log-log wydaje się być sensowny, prowadząc do wniosku o zmianie wymiarowości układu od 3D do 2D w miarę wzrostu temperatury powyżej  $T_c$  – tym niemniej, przydałaby się dokładniejsza dyskusja sposobu wyznaczenia  $T_c$ , i oszacowanie wpływu dokładności tego wyznaczenia na wykładnik krytyczny.

Podrozdziały 5.3 i 5.4 omawiają gęstość prądu krytycznego. Szacowana jest ona przy użyciu modelu Beana z pomiarów magnetycznych, w tym z pomiaru maximum  $\chi''$  lub pomiaru histerezy w magnetometrze wibracyjnym. Nie jest dla mnie jasny Rys. 5.26, który ma pokazywać dwa maksima  $\chi''$ , wewnątrz- i międzyziarnowe, ale pokazuje minima... Autor dyskutuje kolejno wpływ na gęstość prądu krytycznego takich parametrów jak czas i temperatura syntezy oraz czas i temperatura dotleniania. Wyniki demonstrują dość spory rozrzut zależny od tych parametrów, ale generalnie dotlenianie podnosi gęstość prądu, i autorowi udało się określić temperaturę

dotleniania, ok. 760-780 C, która prowadzi do najwyższych gęstości prądu krytycznego w stechiometrycznych (nominalnie) próbkach, około  $230 \text{ A/cm}^2$  w temperaturze 77K. Ciekawe, że w przypadku próbki z nadmiarem talu po dotlenieniu otrzymano znacznie wyższą wartość, ok.  $1310 \text{ A/cm}^2$  – aczkolwiek nie jest jasne z opisu, czy są to gęstości między- czy wewnątrz ziarnowe. Wewnątrzziarnową gęstość prądu krytycznego autor oszacował z pomiarów histerez w magnetometrze wibracyjnym dla próbek domieszkowanych kobaltem, i w tym przypadku otrzymane wartości dochodzą do  $0.15 \text{ MA/cm}^2$ . Szkoda, że autor nie wspomniał, jak się mają te wartości w stosunku wartości opisanych w literaturze dla innych nadprzewodników wysokotemperaturowych – o ile pamiętam, to w przypadku warstw  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  zależnie od orientacji ziaren osiągane są wartości od 0.1 do kilku  $\text{MA/cm}^2$  w 77K. Tak więc otrzymane przez autora wartości nie są imponujące, ale mogą stanowić dobry wstęp do dalszych prac.

Podrozdział 5.5 dotyczy pomiarów ciepła właściwego. W jedynie jednej próbce, mieszanej talowo-bizmutowej, zaobserwowano niewielką anomalię w temperaturze krytycznej. Wynik ten posłużył autorowi do próby wyznaczenia wykładników krytycznych po uprzednim odjęciu tła. W pracy zaprezentowane są dwa rysunki przedstawiające wyznaczanie wykładników krytycznych w obszarach poniżej i powyżej  $T_c$ . Wyniki te pozbawione są zupełnie komentarza, brak też jest jakiegokolwiek porównania do wyników literaturowych dla innych nadprzewodników wysokotemperaturowych. Krótki, 2-zdaniowy opis wyników ciepła właściwego zawarty jest w podsumowaniu, ale jest on dla mnie niezrozumiały - jakiego modelu miałyby dotyczyć przewidywany wykładnik 0.11 dla układu 3D ? w modelu 3D XY wykładnik  $\alpha = -0.015$  ( *C.J. van der Beek et al., Phys. Rev. B 75, 100501(R) (2007)*).

Rozdział 7-my pracy zawiera dodatki dotyczące szczegółów technologicznych bądź interpretacyjnych, które nie zmieściły się w tekście rozprawy.

Podsumowanie pracy zawarte jest w rozdziale 6-tym. Jako znaczące dokonania Autor wymienia optymalizację warunków syntezy oraz obserwację zmiany wymiarowości od 3D do 2D. Jak już wspomniałam, efekt zmiany wymiarowości obserwowano wiele lat temu w wielu nadprzewodnikach wysokotemperaturowych; natura tej zmiany może być inna w obecnym przypadku, ale trudno tu się pokusić o głębszą interpretację z uwagi na zawartość mniejszościowych faz w próbkach. Generalnie, rozprawa w części interpretacyjnej wyników pomiarowych nie jest dobrze napisana, i czyta się ją trudno; szczegółowe uwagi wymieniłam już powyżej. Z obowiązku recenzenta muszę jeszcze dodać, że w rozprawie są błędy edytorskie, z których najbardziej rzuca się w oczy brak opisów osi w rysunkach, w których opis powinien zawierać greckie litery (a jest tych rysunków dużo). Pomyłone są też niektóre odnośniki (np. odnośnik 56 na str. 43 i 44 – powinien to być odnośnik 41).

Natomiast uważam, że część technologiczna rozprawy, która wymagała bardzo dużo pracy, zasługuje na uznanie; materiał ten jest wyjątkowo trudny do zsyntetyzowania, i chociaż otrzymane próbki nie są dokładnie jednofazowe, to dalszy rozwój tej technologii może być użyteczny z punktu widzenia zastosowań nadprzewodnika o dużej gęstości prądu krytycznego.

Dlatego ostatecznie, przy wszystkich wyrażonych powyżej wątpliwościach, wyrażam pozytywną ocenę przedstawionej rozprawy.

W mojej ocenie rozprawa spełnia warunki określone w art.13 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017, poz.1789) oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2018, poz. 261). W związku z tym wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Marka Giebułtowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Prof. dr hab. Marta Cieplak