



dr hab. Magdalena Fitta, prof. IFJ PAN
Instytut Fizyki Jądrowej PAN
ul. Radzikowskiego 152
31-342 Kraków
Email: Magdalena.Fitta@ifj.edu.pl

Kraków, 04.10.2023

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Marka Łukasza Giebułtowskiego
pt. „Thermal fluctuations in high-temperature superconductors”**

Przedstawioną do recenzji rozprawę Autor przygotował pod kierunkiem dr hab. Wojciecha Tabisia, prof. AGH oraz dr Ryszarda Zaleckiego jako promotora pomocniczego w Katedrze Fizyki Ciała Stałego Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

Przedmiot rozprawy stanowią nadprzewodniki wysokotemperaturowe, a dokładnie nadprzewodniki miedziowo-tlenowe na bazie talu, a także ich warianty domieszkowane pierwiastkami ferromagnetycznymi (Co, Ni, Gd). Stan nadprzewodzący w tych związkach jest następstwem występowania w komórce elementarnej płaszczyzn miedziowo-tlenowych CuO_2 . Charakterystyczną cechą tych materiałów jest wysoka temperatura krytyczna, dzięki czemu wykazują duży potencjał aplikacyjny. Co istotne, w nadprzewodnikach miedziowych konwencjonalny fononowy mechanizm parowania elektronów nie ma zastosowania, a zatem zrozumienie pochodzenia jak również dostarczenie ujednoliconego opisu niekonwencjonalnego nadprzewodnictwa w tych materiałach wciąż stanowi wyzwanie. W związku z tym tematyka badań podjętych przez Doktoranta wpisuje się w bardzo ważny i intensywnie rozwijany trend badań.

Przedłożona do recenzji rozprawa została przygotowana w formie monografii liczącej 159 stron. Posiada ogólnie przyjęty układ, w skład którego wchodzi kolejno streszczenie rozprawy (w języku polskim i angielskim), spis treści, krótki wstęp zawierający opis celowości podjętej tematyki, a następnie opis konwencjonalnych i niekonwencjonalnych nadprzewodników. Zasadniczą część pracy stanowi rozdział opisujący wykorzystane w trakcie realizacji rozprawy techniki eksperymentalne, opis syntezy nadprzewodników miedziowo-tlenowych na bazie talu oraz otrzymane wyniki eksperymentalne dla wybranych próbek wraz z ich analizą i dyskusją. Całość rozprawy wieńczy podsumowanie oraz załączniki uzupełniające opis eksperymentów oraz analizy danych. Pracę uzupełnia spis literatury pojawiający się po każdym rozdziale.

Rozdział 1 zawiera wprowadzenie, w którym Autor przedstawił zarys historyczny oraz genezę badań nad materiałami nadprzewodzącymi. Opisano również wybrane zastosowania

nadprzewodników wysokotemperaturowych oraz ich znaczenie dla rozwoju nauki i technologii. Rozdział ten wieńczy opis zakresu i struktury rozprawy doktorskiej.

Rozdział drugi poświęcony jest opisowi teoretycznych aspektów nadprzewodnictwa. Znajdujemy tu przegląd modeli nadprzewodnictwa, w tym model dwóch systemów elektronowych, model Londonów oraz teorię BCS. Omówiono również fenomenologiczną teorię Ginzburga-Landaua, a także opisano pojęcie parametru porządku. Następnie zdefiniowano wykładniki krytyczne oraz ich powiązanie z wymiarowością układów nadprzewodzących. W dalszej części tego rozdziału Doktorant opisuje nadprzewodniki miedziowo-tlenowe oraz ich właściwości.

W Rozdziale 3 Autor zwięźle charakteryzuje techniki eksperymentalne wykorzystywane w trakcie realizacji rozprawy. Kolejno omówione zostają: proszkowa dyfraktometria rentgenowska, skaningowa mikroskopia elektronowa, zmiennoprądowa podatność magnetyczna, magnetometria VSM, pomiary oporu i magnetooporu oraz pomiary ciepła właściwego. Oprócz opisu stosowanej aparatury, w rozdziale tym pojawia się informacja o interpretacji otrzymywanych danych eksperymentalnych, co świadczy to o zrozumieniu Doktoranta podstaw fizycznych przeprowadzanych eksperymentów.

Kolejny rozdział rozprawy obejmuje opis syntezy oraz kolejnych etapów wyznaczania własności fizycznych otrzymanych materiałów w celu optymalizacji procesu syntezy. W pierwszej kolejności opisano przygotowanie niezbędnych do syntezy prekursorów oraz ich własności strukturalne i morfologię. Następnie przedstawiono syntezę czystych nadprzewodników Tl-2223 oraz domieszkowanych Ni, Co i Gd. Podczas optymalizacji procesu syntezy i natleniania wykorzystywano pomiary XRD, zmiennoprądowej podatności magnetycznej, mikroskopię SEM. Finalnie Autor rozprawy wykazał, że najlepsze efekty syntezy nadprzewodników Tl-2223 przynosi wygrzewanie prekursorów (BaCuO_2 , Ca_2CuO_3 i Tl_2O_3) w atmosferze tlenu w temperaturze z zakresu 860°C - 890°C w czasie od 20 do 50 minut. Dodatkowo zaobserwowano, że w celu otrzymania nadprzewodnika na bazie talu konieczne jest owinięcie reagentów srebrną folią podczas syntezy, dzięki czemu możliwe jest utrzymanie nasycenia tlenem, minimalizując jednocześnie utratę talu. Post-syntetyczne natlenianie próbek w temperaturach z zakresu 760°C do 780°C przez 20 godzin spowodowało poprawę właściwości nadprzewodzących otrzymanych materiałów. Co warto podkreślić, część przedstawionych w pracy materiałów została przez Autora otrzymana w Instytucie Fizyki Słowackiej Akademii Nauk w Bratysławie.

Rozdział 5 poświęcony jest charakterystyce uzyskanych materiałów. Temperaturę krytyczną T_c oraz gęstość prądu krytycznego j_c badanych próbek wyznaczono na podstawie pomiarów podatności AC, oporu i namagnesowania. W celu zbadania wpływu pól magnetycznych na właściwości nadprzewodzące przeprowadzono pomiary magnetooporu. Wgląd w ziarnistą strukturę próbek nadprzewodzących uzyskano dzięki pomiarom namagnesowania w polach magnetycznych o pełnej penetracji H_p .

Ważnym etapem prac opisanych w tym rozdziale, była weryfikacja wpływu domieszkowania stechiometrycznych nadprzewodników $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{10}$ domieszkami ferromagnetycznymi: Co, Ni i Gd. Stwierdzono, że obecność niklu $x_{\text{Ni}} > 0,0035$ tłumi nadprzewodnictwo w próbkach typu „bulk” przez co niemożliwe było wyznaczenie wartości j_c poniżej 77K. Chciałabym prosić, aby w trakcie obrony Doktorant wyjaśnił dlaczego to nie było możliwe. Z kolei dodatek kobaltu początkowo zwiększa j_c dla poziom domieszkowania

do $x_{Co} = 0,005$, jednakże dalszy wzrost stężenia kobaltu istotnie zmniejsza wartość j_c . Zaobserwowano również zmniejszanie się wartości T_c wraz ze wzrostem stężenia kobaltu.

Badania przeprowadzone dla próbki natlenione $Tl_2Ba_2Ca_{2-x}M_xCu_3O_{10+\delta}$ wykazywały spadek j_c przy zwiększaniu zawartości kobaltu. Jednocześnie, dla stężenia kobaltu $x_{Co} < 0,050$ nie zaobserwowano zmian w pętli histerezy związanej z prądami wewnątrz-ziarnowymi. Wykazano również, że temperatura krytyczna dla $x_{Co}=0,03$ i $x_{Co}=0,04$ jest znacznie wyższa niż dla $x_{Co}=0,005$ i $x_{Co}=0,050$. W przypadku próbek domieszkowanych gadolinem temperatura krytyczna spadała wraz ze wzrostem stężenia gadolinu. Jednakże najwyższą wartość gęstości prądu krytycznego wynoszącą 1310 A/cm^2 wyznaczono dla próbki Tl-2.2 2 2 3 (#30aa) poddanej dwukrotnemu dwudziestogodzinnemu natlenianiu.

Ostatnim etapem prac przeprowadzonych przez Doktoranta była analiza zachowania krytycznego badanych związków nadprzewodzących. Wykładnik krytyczny α wyznaczono na podstawie zależności ciepła właściwego od temperatury, natomiast wykładnik krytyczny λ , umożliwiającą wgląd w wymiarowość układu nadprzewodzącego, na podstawie temperaturowych zależności podatności AC i oporu. Na podstawie wyznaczonych wartości λ , stwierdzono, że próbki Tl-2223 przed natlenianiem wykazują naturę ziarnistą (0D) w pobliżu T_c , zaś wraz z oddalaniem się od temperatury krytycznej wyznaczone wartości wykładników krytycznych świadczą o zmniejszaniu się wymiarowości fluktuacji do 1D. Z kolei po natlenieniu próbki Tl-2223 (w tym zarówno próbki czyste, jak i domieszkowane kobaltem) wykazywały naturę 3D w pobliżu T_c , natomiast niższą wymiarowość fluktuacji w dalszej odległości od T_c . Obserwacja ta potwierdza złożoną zależność pomiędzy wpływem natlenienia i domieszki na wymiarowość fluktuacji krytycznych w próbkach nadprzewodzących.

Rozdział 6 zawiera podsumowanie oraz najważniejsze osiągnięcia rozprawy.

Przedstawione w rozprawie wyniki zostały w dużej mierze opublikowane w trzech artykułach naukowych: dwa z nich ukazały się w czasopiśmie *Acta Physica Polonica A*, a jeden w czasopiśmie *Ceramics International*. W każdej z wymienionych prac mgr Marek Giebułtowski jest pierwszym autorem.

Po zapoznaniu się z rozprawą mam kilka uwag i pytań sformułowanych poniżej:

- Jednym z najważniejszych zagadnień omawianych w pracy jest analiza zachowania krytycznego otrzymanych próbek nadprzewodzących. Jednak w treści rozprawy nie pojawiają się nigdzie teoretyczne wartości wykładników krytycznych dla poszczególnych klas uniwersalności. Zamieszczenie dodatkowej tabeli we Wstępie, bądź dodanie dodatkowych kolumn w tabelach zawierających wyznaczone wartości wykładników krytycznych byłoby sporym ułatwieniem dla czytelników rozprawy.

- W ramach realizacji pracy Doktorant otrzymał szereg próbek, których spis zawiera Tabela 5.1. Jednak tylko dla wybranych próbek zostały wykonane i zaprezentowane wyniki XRD, SEM czy $R(T)$. W pracy brakuje jasnego opisu kryteriów wyboru poszczególnych próbek do dokładnej analizy. Proszę zatem o przedstawienie motywacji i kryteriów selekcji otrzymanych materiałów do szczegółowych badań własności fizycznych.

- Czy użycie młyna kulowego zamiast ucierania reagentów w moździerzu mogłoby przyczynić się do polepszenia jakości otrzymywanych próbek (np. zmniejszenie udziału faz niepożądanych)?

- W rozprawie wielokrotnie pojawia się stwierdzenie, że otrzymane próbki mogą zawierać zanieczyszczenia i fazy niepożądane. Jednocześnie Autor rozprawy przykłada dużą uwagę do analizy morfologii otrzymanych materiałów przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej. Dlaczego zatem nie zostały wykonane pomiary składu pierwiastkowego przy użyciu techniki EDX?

- W rozprawie pojawia się stwierdzenie, że pętle histerezy zostały zmierzone w stosunkowo wysokiej temperaturze, dlatego wartość wyznaczonego prądu krytycznego może być obciążona znaczącym błędem. Dlaczego zatem Autor nie wykonał tych pomiarów w niższych temperaturach? Jeśli problemem był dostęp do odpowiedniej aparatury, może warto było wykonać ten pomiar dla kilku wybranych próbek i porównać wyniki otrzymane dla dwóch różnych temperatur?

Praca napisana jest poprawnym językiem, a jej struktura ma logiczny charakter. W rozprawie można dopatrzeć się jednak niedociągnięć natury edytorskiej jak np.:

-W większości wykresów przedstawiających zależności temperaturowe podatności AC brakuje symbolu „ χ ” w opisie osi rzędnych. Podobny problem pojawia się w przypadku wykresów przedstawiających zależności wykładnika krytycznego λ od temperatury (tu brakuje symbolu λ) jak również zależności $\log(\log\tau)$ - tu brakuje symbolu σ .

-W pierwszych rozdziałach rozprawy temperatura zredukowana jest oznaczona jako τ , a w Rozdziale 5 pojawia się już jako ε .

-W tekście rozprawy pojawia się odwołanie do nieistniejącego rysunku 5.1b.

-Rysunek 5.42 zawiera błędną jednostkę natężenia pola magnetycznego- kOe zamiast Oe.

-W tekście rozprawy pojawiają się nieliczne literówki.

Przedstawione tu uchybienia edytorskie nie wpływają jednak na pozytywny odbiór pracy.

W ramach przedstawionej do recenzji rozprawy doktorskiej z powodzeniem wykonano syntezę oraz charakterystykę własności fizycznych szeregu wysokotemperaturowych nadprzewodników na bazie tlenku miedzi. Warty podkreślenia jest fakt, że otrzymywanie nowych materiałów jest czynnikiem niezbędnym do osiągnięcia postępu technologicznego. Synteza nowych materiałów jest zajęciem niesłychanie pracochłonnym wymagającym dużych pokładów cierpliwości i systematyczności. Dlatego bardzo doceniam trud włożony przez Autora rozprawy w przygotowanie nowych materiałów, oraz kolejne etapy ich post-syntetycznych modyfikacji. Na zakończenie chciałabym podkreślić, że w pracy doktorskiej Pana Marka Giebułtowskiego uzyskano interesujące wyniki istotne dla zrozumienia lokalnych własności nadprzewodników Tl-2223 i ich domieszkowanych wariantów. Za najważniejsze osiągnięcia rozprawy Pana Giebułtowskiego uważam wskazanie, że nadprzewodnictwo w nadprzewodnikach miedziowo-tlenowych może wykazywać trójwymiarową naturę, pomimo wyrażnie dwuwymiarowej struktury krystalicznej tych związków. Może to stanowić przyczynek do dalszych badań teoretycznych mających na celu sformułowanie kompleksowej teorii niekonwencjonalnego nadprzewodnictwa.

Reasumując, praca doktorska Pana mgr. Marka Łukasza Giebułtowskiego, pisana pod opieką dr hab. Wojciecha Tabisia, prof. AGH oraz dr Ryszarda Zaleckiego

jest wnikliwym studium poświęconym badaniom eksperymentalnym nadprzewodników wysokotemperaturowych. Praca doktorska Pana Giebułtowskiego ma charakter oryginalnej pracy naukowej i zawiera wymagane w rozprawach doktorskich elementy nowości naukowej, co zostało dodatkowo udokumentowane artykułami opublikowanymi w czasopismach z listy JRC. Z całym przekonaniem stwierdzam, że prezentowana rozprawa doktorska spełnia wymagania ustawowe dla rozpraw doktorskich i dlatego wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauk Fizycznych Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Magdalena R. He