



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

dr hab. inż. Tomasz Klimczuk

Gdańsk, 28.08.2017 r.

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

Investigation of the coexistence of superconductivity and magnetism in substituted EuFe_2As_2

wykonanej przez mgr Lan Marię Tran
pod kierunkiem prof. dr. hab. Andrzeja Zaleskiego

Wstęp

Badania nadprzewodników na bazie arsenku żelaza prowadzone są od 1987 roku przez większość przodujących laboratoriów na świecie. Jest to związane ze stosunkowo wysoką temperaturę krytyczną, a także występowaniem – obok nadprzewodnictwa – innych zjawisk fizycznych, takich jak uporządkowanie magnetyczne dalekiego zasięgu i formowanie się fal gęstości spinowej. Dlatego podjęty w rozprawie doktorskiej temat badania związków na bazie EuFe_2As_2 bez wątpienia wpisuje się w główny nurt badań nadprzewodnictwa.

Podwójne domieszkowanie, polegające na częściowym podstawieniu niemagnetycznego jonu Ca w magnetycznej sieci Eu i jednocześnie domieszkowanie Fe atomami Co, było niewątpliwie trudnym projektem od strony technologicznej. Otrzymane kryształy były przedmiotem wnikliwych badań przy użyciu zaawansowanych technik eksperymentalnych. W próbkach związków 1-1-2 zawierających Eu autorka zbadała i wyjaśniła jakościowo, rzadko obserwowany efekt indukowania nadprzewodnictwa polem magnetycznym.

Praca doktorska została napisana w języku angielskim, zajmuje 142 strony. Składa się z czterech części: wstępu (rozdziały 1-3), części eksperymentalnej (rozdziały 4-6), dyskusji i podsumowania (rozdziały 7-8) oraz dodatków. Na uwagę zasługuje bardzo profesjonalne przygotowanie tekstu, rysunków i wydruku.

Omówienie poszczególnych rozdziałów

We wstępie doktorantka w sposób syntetyczny opisuje znane rodziny nadprzewodników, w których występuje zarówno zjawisko nadprzewodnictwa, jak i magnetyzmu (antyferromagnetyzm lub ferromagnetyzm). Omawiane są kolejno borowęgliki, potrójne związki boru i rodu, ciężkofermionowe nadprzewodniki na bazie ceru, fazy Chevrela, wysokotemperatowe nadprzewodniki zawierające magnetyczną ziemię rzadką, nadprzewodniki tlenkowe zawierające ruten, a także – co warto podkreślić – nadprzewodzące związki organiczne bazujące na BETS. Opis tych związków z odnośnikami do literatury jest bez wątpienia użyteczny, jednak czytelnik chciałby znaleźć również informacje nt. temperatur krytycznych, temperatury Curie lub Néela. Nie został opisany związek podwójny Y_9Co_7 , w którym słaby ferromagnetyzm występuje w temperaturze niższej niż temperatura przejścia do stanu nadprzewodzącego.

W rozdziale drugim, autorka opisuje nadprzewodniki bazujące na żelazie, przy czym krótko wspomina istniejące (nie wszystkie) typy struktur krystalicznych, a następnie przechodzi do rodziny „122”. Ze względu na temat pracy szczególną uwagę poświęca związkom $CaFe_2As_2$ i $EuFe_2As_2$. Rozdziały 2.1.1 i 2.1.2 uważam za przydatne i ważne w dalszej analizie wyników eksperymentalnych. Brakuje informacji o stechiometrii innych nadprzewodników żelazowo-arsenowych, chociażby tych, których struktury przedstawione są na rysunku 2.1.: $FeSe$, $LiFeAs$, $REFeAsO$ itd. Podobnie jak w poprzednim rozdziale autorka nie podaje, jakie są raportowane wartości temperatur krytycznych (za wyjątkiem $EuFe_2As_2$), nie omawia również ważnych różnic pomiędzy $CaFe_2As_2$ i $AeFe_2As_2$, gdzie $Ae = Sr$ i Ba .

Część pierwszą zamyka rozdział, w którym podane są motywacje i cele pracy. W pełni zgadzam się z autorką, że mechanizm prowadzący do wysokiej temperatury krytycznej w związkach żelazowo-pniktydowych jest interesujący. Dlatego wyjątkowość związków na bazie $EuFe_2As_2$ – polegająca na indukowaniu nadprzewodnictwa zewnętrznym polem magnetycznym – jest warta szczególnej uwagi. Jednym z postawionych celów doktoratu było zbadanie, jak postulowane obniżenie temperatury Néela, wynikające z podstawienia Ca w miejsce Eu , wpływa na właściwości nadprzewodzące ($Eu_{1-x}Ca_x$) $Fe_{2-y}Co_yAs_2$. Nadrzędnym celem było zbudowanie diagramów fazowych dla związków bazujących na $EuFe_2As_2$, co może być podstawą do lepszego zrozumienia zjawiska współistnienia nadprzewodnictwa i magnetyzmu.

Najbardziej obszerna część doktoratu – część eksperymentalna – składa się z trzech rozdziałów, które zostaną omówione poniżej.

Synteza i badanie jakości próbek.

Kryształy o trzech składach: $Eu(Fe_{0.81}Co_{0.19})_2As_2$, $(Eu_{0.73}Ca_{0.27})(Fe_{0.87}Co_{0.13})_2As_2$ i $Ca(Fe_{0.87}Co_{0.13})_2As_2$ zostały otrzymane z wykorzystaniem metody wzrostu z fazy ciekłej, nazywanej potocznie metodą topnikową, a użytym topnikiem była cyna. Jakkolwiek wzrost kryształów związków 1-2-2 nie jest szczególnie trudny, to rozmiary i jakość otrzymanych kryształów są imponujące (zdjęcie 4.2).

W syntezie związków $AeFe_2As_2$ najczęściej jako topnik używana jest cyna lub arsenek żelaza. Drugi ze związków, $FeAs$, pozwala na uzyskanie lepszej jakości kryształów, co związane jest z faktem nie

wprowadzania dodatkowych pierwiastków w procesie wzrostu kryształów (tzw. metoda „self-flux”). Wadą stosowania FeAs jest konieczność odwirowywania ampuł w bardzo wysokiej temperaturze (powyżej 1000°C), bądź też „wyłuskiwanie” kryształów z pozostałości topnika (FeAs). Stosowanie Sn problem powyższy rozwiązuje, a proces przelewania (ang. „decanting”) odbywa się w temperaturze 600°C. Pragnę zwrócić uwagę, że doktorantka jest świadoma, że Sn jako topnik może wbudowywać się w strukturę prowadząc do błędnych interpretacji właściwości fizycznych. Przywołuje jednak dwie publikacje, w których odpowiednio pokazano, że Sn wbudowuje się do struktury BaFe_2As_2 (G. L. Sun, J. Supercond. Nov. Magn. **24**, 5 (2011)) i nie wbudowuje się do struktury CaFe_2As_2 i EuFe_2As_2 (L. Harnagea, PRB 094523). Co więcej, badania techniką EDX nie ujawniają obecności cyny na powierzchni kryształów. Podobnie na dyfraktogramie rentgenowskim sproszkowanych kryształów $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$ brak refleksów pochodzących od metalicznej cyny.

Właściwości objętościowe

W rozdziale znajduje się opis technik pomiarowych (transportu elektrycznego, magnetooporu, zjawiska Halla, a także podatności magnetycznej AC i DC), a następnie przedstawione są wyniki eksperymentalne dla trzech próbek oznaczonych jako: CaCo [$\text{Ca}(\text{Fe}_{0.87}\text{Co}_{0.13})_2\text{As}_2$], EuCo [$\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$] i $\text{EuCaCo}[(\text{Eu}_{0.73}\text{Ca}_{0.27})(\text{Fe}_{0.87}\text{Co}_{0.13})_2\text{As}_2]$. Jest to najważniejsza część ocenianej rozprawy, również ze względu na to, że właśnie ta część projektu została wykonana w całości przez Panią Lan Marię Tran.

Już pierwszy wykres, przedstawiający temperaturową zależność oporu dla trzech próbek (5.9), daje przedsmak bogactwa zjawisk fizycznych. Następnie prezentowane są wyniki, wraz z obszernym komentarzem, osobno dla każdej z próbek. Omawiane są szczegółowo przejście do stanu nadprzewodnictwa (w różnych polach magnetycznych) i przejście do stanu SDW.

Autorka zwraca uwagę, że zarówno wysoka temperatura przejścia (21.3 K), jak i wąskie przejście (1 K) do stanu nadprzewodnictwa świadczą o wysokiej jakości mierzonego kryształu CaCo . Pomiar w polu magnetycznym równym 9 T tylko nieznacznie obniża temperaturę krytyczną, co sugeruje bardzo dużą wartość górnego pola krytycznego. Pełna analiza zachowania górnego pola krytycznego, wraz z podanymi wzorami, zamieszczona została w dodatku A.

Za bardzo interesujące uważam rysunki 5.10, 5.13 i 5.15, które bezpośrednio wskazują na złożony charakter przejścia do stanu nadprzewodnictwa dla związków EuCo , EuCaCo . W analizie pomocne są również rysunki 5.14 i 5.16, które wskazują na występowanie rzadkiego efektu indukowania nadprzewodnictwa polem magnetycznym (FI-SC). Jakościowa próba wyjaśnienia FI-SC dla EuCo i EuCaCo znajduje się w rozdziale 7.

Przejście do stanu SDW jest prezentowane na rysunkach 5.11 i 5.12 odpowiednio dla związków CaCo i EuCo . Analogiczny wykres dla próbki EuCaCo , w zakresie postulowanego przejścia do SDW (70-80 K), niestety nie został w pracy zamieszczony. Autorka nie zauważa wpływu pola magnetycznego na T_{SDW} , co – moim zdaniem – powinno być poparte dodatkowym rysunkiem.

W kolejnym podrozdziale znajdujemy dyskusję efektu Halla. Obliczone dla EuCo i EuCaCo wartości R_0 i R_S wskazują na istotny wkład składowej anomalnego efektu Halla. Autorka dyskutuje zmianę

zachowania współczynnika Halla i magnetooporu w okolicy temperatury T_{SDW} , szacuje wartości koncentracji i ruchliwości nośników ładunku. Najważniejszym jednak wnioskiem z pomiarów efektu Halla jest obserwacja silnego sprzężenia spin – orbita dla próbek EuCo i EuCaCo, podczas gdy dla próbki na bazie Ca (CaCo) sprzężenia spin – orbita nie występuje.

Kolejny rozdział poświęcony jest badaniom magnetycznym. We wstępie zawarte są informacje teoretyczne, w tym wyprowadzenie wzoru na efektywny moment magnetyczny itp. Następnie przedstawione są wyniki pomiarów magnetycznych otrzymane metodą DC. Zdaniem recenzenta rozdział ten napisany jest dość chaotycznie, o czym świadczy: brak informacji, czy pomiary $\chi(T)$ (rysunki 5.25 i 5.30) były wykonane trybem ZFC, czy FC; brak pomiaru $M(H)$ dla CaCo; brak niskotemperaturowego wyniku pomiaru $\chi(T)$ dla próbki EuCo; inne jednostki dla podatności na rysunkach 5.25 i 5.30; niekonsekwentne stosowanie prawa Curie-Weissa: dla EuCo nie wzięto pod uwagę χ_0 , podczas gdy dla próbki EuCaCo χ_0 zostało użyte; brak szacowania błędów Θ_p i μ_{eff} . Pomimo niedociągnięć, przedstawione wyniki są istotne i w sposób oczywisty znacząco uzupełniają pomiary oporu elektrycznego. Za szczególnie ważne dla późniejszej konstrukcji diagramów fazowych uważam wprowadzenie pola, które autorka definiuje jako „crossover field” H_{cr} , którego sposób szacowania został pokazany na rysunku 5.27.

Braki rozdziału 5.2.2.1 rekompensuje dobrze napisany rozdział kolejny, w którym przedstawione zostały wyniki pomiaru podatności magnetycznej AC. Wykresy 5.34, 5.35 i 5.36 pokazują ewolucję stanu nadprzewodzącego i magnetycznego (dla EuCo i EuCaCo) w funkcji temperatury dla różnych wartości zewnętrznego pola magnetycznego. Chciałbym zwrócić uwagę na pomysłowy sposób przedstawienia składowej rzeczywistej z przesunięciem w pionie i zaznaczeniem zerowej wartości podatności. W ten sposób staje się możliwe zrozumienie złożonego zachowania χ'_{AC} w funkcji temperatury przy wprowadzeniu pola magnetycznego. Doktorantka słusznie zwraca uwagę, że przejście do stanu magnetycznego może być maskowane poprzez bardzo silny, dodatni sygnał χ' w niskich temperaturach. Dlatego interpretacja zmian części rzeczywistej powinna być poparta obserwacją zmian części urojonej.

Rozdział kończy syntetyczne podsumowanie, w którym zebrano obserwacje osobno dla każdej próbki, a także wspólne cechy obserwowane dla wszystkich trzech próbek.

Właściwości mikroskopowe

W rozdziale 6-ty omówione zostały metoda Mössbauera i dyfrakcja neutronów. Obie metody były z sukcesem użyte w celu określenia struktury magnetycznej próbek badanych w pracy doktorskiej. O ile technika Mössbauera jest stosunkowo łatwo dostępna, to eksperymenty związane z użyciem wiązki neutronów wymagają przedstawienia i akceptacji wniosku przez panel ekspercki. Wspominam o tym, chcąc podkreślić fakt, że doktorantka przygotowała dwa przyjęte wnioski i uczestniczyła w eksperymentach i analizie wyników.

Widma Mössbauera dla izotopu ^{57}Fe i dla izotopu ^{151}Eu zostały przedstawione odpowiednio na rysunkach 6.4 i 6.5. Oba rysunki są czytelne, dobrze zestawione i – co więcej – zamieszczone w poziomie na osobnych kartkach. Dzięki temu porównanie i analiza wyników jest łatwa i przyjemna.

Jestem pełen uznania dla użyteczności metody, która pozwala nie tylko ocenić zawartość jonów „magnetycznych” i „niemagnetycznych” Fe, ale również pokazać występowanie trójwartościowego jonu Eu i jego lokalną konfigurację. Płynące z analizy wnioski zamieszczone na stronach 81 i 82 są kluczowe dla zrozumienia postulowanego efektu wzbudzania nadprzewodnictwa polem magnetycznym (FI-SC) zarówno dla EuCo, jak i EuCaCo.

W pewnym sensie dopełnieniem spektroskopii Mössbauera są doświadczenia rozpraszania neutronów. Autorka używa terminu „rozpraszanie”, mając zapewne na myśli „rozpraszanie elastyczne” czyli technikę dyfrakcji neutronów. Niestety, w ocenianej rozprawie nie przedstawiono wyników dyfraktogramów wraz analizą Rietvelda. Ponieważ nie byłem w stanie dotrzeć do publikacji podających wyniki, zakładam, że materiał eksperymentalny jest w trakcie opracowywania. Przedstawione na rysunkach 6.7 i 6.8 struktury magnetyczne dotyczą związku EuFe_2As_2 (nie jest przedmiotem rozprawy) i $\text{Eu}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ dla różnych koncentracji Co. Wypływające z analizy wnioski są istotne i potwierdzają rezultaty spektroskopii Mössbauera. Ciekawe jest obniżenie oszacowanego momentu magnetycznego na jonie Eu z $6.8 \mu_B$ (związek bazowy) do $6.2 \mu_B$ (związek domieszkowany), co jest tłumaczone częściowym przejściem Eu^{+2} do Eu^{+3} w wyniku podstawienia Co w miejsce Fe.

Zamykając część eksperymentalną, autorka przechodzi do próby jakościowego wyjaśnienia zjawiska indukowania nadprzewodnictwa polem magnetycznym dla próbek zawierających Eu, tj. EuCo i EuCaCo (Rozdział 7). Jest to, moim zdaniem, próba udana, a wyjaśnienia – poparte poglądowymi szkicami – są klarowne i bazujące na przedstawionych w pracy wynikach. Warto zwrócić uwagę na to, że autorka wspomina o dwóch możliwych mechanizmach, które wyjaśniają występowanie efektu FI-SC dla takich związków jak CePb_3 (efekt kompensacji J-P) i URhGe (fluktuacje kwantowe i parowanie trypletowe). Oba te mechanizmy uznaje jednak za mało prawdopodobne i proponuje mechanizm związany z obniżeniem przez pole magnetyczne efektu orbitalnego rozrywania par Coopera. Ścisłej rzecz ujmując, efekt ten zależy od wartości i kierunku zewnętrznego pola magnetycznego względem kierunku spinu jonów Eu^{+2} . Ponieważ kąt ustawienia spinów w fazie AF dla EuCo i EuCaCo jest inny, proponowana idea FI-SC znakomicie tłumaczy inne wartości pola wzbudzającego nadprzewodnictwo w EuCo i EuCaCo.

Poniżej przedstawiam listę niejasności i niedociągnięć, na które chciałbym zwrócić uwagę:

- Dyfraktogram zaprezentowany na wykresie 4.3a zaczyna się od 30 stopni, co dla związku o stałej sieci $c \sim 12 \text{ \AA}$ jest niezrozumiałe. Poniżej 30 stopni znajdują się dwa refleksy w tym najważniejszy, pochodzący od płaszczyzny (002).
- Stałe sieci podane w Tabeli 4.2, za wyjątkiem stałej c dla $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.87}\text{Co}_{0.13})_2\text{As}_2$, są błędne. Przykładowo dla $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$ powinno być 0.391115 nm i 1.20805 nm. Przypuszczalnie autorka chciała przedstawić wyniki w jednostkach \AA . Brak jest podanego na podstawie analizy Rietvelda błędu oszacowania stałych sieci. Autorka nie porównała otrzymanych danych dla próbek CaCo, EuCo i EuCaCo z danymi literaturowymi dla związków bazowych CaFe_2As_2 i EuFe_2As_2 .
- Brak jest zestawienia wyników EDX prowadzonych, jak pisze autorka, na szeregu kryształów z tego samego eksperymentu (syntezy). Rolą recenzenta jest spojrzenie krytyczne na sposób

określenia stechiometrii, oszacowania błędu itp. W przypadku związków trój-, a tym bardziej czteroskładnikowych ważne jest podanie informacji względem którego pierwiastka przeliczamy pełny skład. Ponieważ jedyną pozycją w pełni obsadzoną jednym pierwiastkiem jest pozycja arsenu, naturalnym wydaje się ustalenie, że $A_s = 2$ i następnie obliczenie składów Ca/Eu, Fe/Co. Nasuwa się pytanie, czy koncentracja Eu i Ca sumuje się do 1 i podobnie Fe i Co sumuje się do 2. W dodatku B znajduję informację, że skład został określony z dokładnością do 5%, ale brak jest szczegółowego wyjaśnienia.

- Zarówno w głównym tekście, jak i w dodatkach, brak jest informacji, w jaki sposób określana była temperatura Nèela (T_N) i temperatura przejścia do stanu SDW (T_{SDW}).
- Brak szacowania błędów paramagnetycznej temperatury Curie i stałej Curie z dopasowania prawem Curie-Weissa. Zwracam uwagę, że otrzymany wynik $\mu_{eff.} = 8.05 \mu_B$ jest o około 14% wyższy od oczekiwanej dla jonu Eu^{+2} wartości $\mu_{eff.} = 7.94 \mu_B$. Tym samym, bez podania błędu szacowania $\mu_{eff.}$, sugerowanie wkładu magnetycznego jonów Fe^{+2} jest niewłaściwe.

Wnioski końcowe

Przedstawione w recenzji uwagi krytyczne nie wpływają na ogólną, jednoznacznie pozytywną ocenę przedstawionej pracy doktorskiej. Lektura rozprawy utwierdza mnie w przekonaniu, że praca jest ciekawa i stanowi ważny wkład do badania nadprzewodnictwa związków rodziny 1-2-2. Postawione w rozdziale 3 cele rozprawy zostały w pełni osiągnięte.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia warunki i wymagania określone w art. 13 ust. 1 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, oraz w §6 ust. 3-6 Rozporządzenia MNiSW z dnia 26.09.2016 w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora. Wniosuję do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN o dopuszczenie Pani mgr Lan Marii Tran do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


dr hab. inż. Tomasz Klimczuk

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechniki Gdańskiej