

Poznań, dnia 22 sierpnia 2017 r.

dr hab. Tomasz Toliński, prof. IFM PAN
Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk
ul. M. Smoluchowskiego 17, Poznań

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Lan Marii Tran pt.:
„Investigation of the coexistence of superconductivity and magnetism in
substituted EuFe_2As_2 ”

Praca doktorska mgr inż. Lan Marii Tran została wykonana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Andrzej Zalewski. Tematyka badań prowadzonych przez Doktorantkę dotyczy niezwyklej grupy nadprzewodników wykazujących współistnienie nadprzewodnictwa i magnetyzmu. Są to związki oparte na układzie EuFe_2As_2 .

Współistnienie nadprzewodnictwa i magnetyzmu jest znane dla kilku grup materiałów dobrze usystematyzowanych we wstępie rozprawy doktorskiej, takich jak nadprzewodniki ciężkofermionowe, organiczne, pniktydy żelaza, fazy Chevrela i inne. Zazwyczaj mamy do czynienia ze współistnieniem nadprzewodnictwa i antyferromagnetyzmu, a w niewielu przypadkach ferromagnetyzmu. Niekonwencjonalność w takich związkach wiąże się często z innym niż sprzężenie elektron-fonon mechanizmem parowania elektronów i trypletowym stanem par nadprzewodzących. Wyjątkowość nadprzewodników opartych na EuFe_2As_2 polega na tym, że jony Fe dostarczają zarówno elektronów przewodnictwa jak i elektronów 3d odpowiedzialnych za uporządkowanie magnetyczne – inaczej niż w innych magnetycznych nadprzewodnikach. Jony Fe wykazują porządek typu fali gęstości spinowej (SDW – spin density waves), natomiast podsieć jonów Eu jest uporządkowana antyferromagnetycznie z silną tendencją do modyfikacji tego uporządkowania, np. do uporządkowania niekolinearnego, pod wpływem domieszkowania, pola magnetycznego i innych czynników. Właśnie ze względu na istotną rolę domieszkowania Doktorantka podjęła badania trzech reprezentatywnych układów:

- $\text{Eu}(\text{Fe}_{0.81}\text{Co}_{0.19})_2\text{As}_2$: oznaczony w rozprawie przez EuCo, w związku z podstawieniem tylko Co w podsieci Fe,
- $\text{Eu}_{0.73}\text{Ca}_{0.27}(\text{Fe}_{0.87}\text{Co}_{0.13})_2\text{As}_2$: oznaczony w rozprawie przez EuCaCo, w związku z zastosowaniem podstawienia zarówno w sieci Eu jak i Fe,
- $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.96}\text{Co}_{0.04})_2\text{As}_2$: oznaczony w rozprawie przez CaCo, z podstawieniem Co w podsieci Fe i całkowitym zastąpieniem Eu przez Ca. Próbką ta stanowiła układ odniesienia, dostarczając informacji o nadprzewodnictwie (SC) i uporządkowaniu SDW bez wpływu magnetyzmu ziemi rzadkiej (Eu).

Odnosnie ostatniego składu nasuwa się pytanie, dlaczego jako układ referencyjny wybrano związek z $y = 0.04$ (y - zawartość Co), a nie y z przedziału 0.13-0.19, który jest

bliższy badanym próbkom z Eu? Z literatury wynika, że dla $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{As}_2$ SC występuje dla $0.032 < y < 0.146$.

Uzasadnieniem podjęcia tematyki dotyczącej nadprzewodników opartych na układzie EuFe_2As_2 podanym przez Doktorantkę jest unikalna możliwość zbadania układu nadprzewodzącego, w którym źródłem nośników ładunku są warstwy uporządkowane magnetycznie. Celem jest natomiast lepsze zrozumienie przyczyn współistnienia nadprzewodnictwa i magnetyzmu. W realizacji celu miało pomóc wyznaczenie magnetycznych diagramów fazowych dla badanych nadprzewodników opartych na EuFe_2As_2 . Domieszkowanie Co w miejsce Fe i Ca w miejsce Eu było już wcześniej badane, natomiast nowym elementem jest równoczesne zastosowanie tych podstawień, co wg. oczekiwań Autorki powinno zmniejszyć temperaturę Néela T_N i przy równocześnie zwiększonej temperaturze krytycznej T_c umożliwić obserwację nadprzewodnictwa w szerszym zakresie temperatur.

Rozprawa składa się ze streszczenia w języku angielskim i polskim oraz 4 rozdziałów, gdzie rozdział IV to dodatki. Ogółem praca liczy 142 strony tekstu i została napisana w języku angielskim. Na wstępie należy podkreślić, że jest to tekst, który czyta się z przyjemnością, dobrze opracowany stylistycznie, a Autorka ustrzegła się przed rażącymi błędami – w całej pracy zauważyłem zaledwie kilkanaście błędów edytorskich lub gramatycznych, które pomijam w recenzji. Rysunki są w większości estetyczne, czytelne i dobrze opisane.

Rozdział I rozprawy doktorskiej to wstęp, w którym opisane zostały magnetyczne nadprzewodniki wykazujące trzy niezwykle typy zachowania:

- współistnienie magnetyzmu i nadprzewodnictwa,
- tzw. „reentrance of superconductivity”: pojawianie się stanu SC w wyższych a znikanie w niższych temperaturach,
- niezwykle ciekawy efekt nadprzewodnictwa indukowanego polem magnetycznym (FI-SC).

Próbki zbadane przez Doktorantkę dały możliwość zaobserwowania wszystkich tych zjawisk z dodatkową możliwością weryfikacji ewentualnego przestrzennego rozdziału fazy SC i magnetycznej.

W Rozdziale I opisane zostały również dane literaturowe dotyczące nadprzewodników opartych na żelazie, w szczególności ich własności strukturalne oraz występujące przejścia fazowe magnetyczne i SC. Na Rys.2.1, pierwszym rysunku w rozprawie, zabrakło opisu identyfikującego zobrazowane atomy.

Ostatni punkt Rozdziału I wyjaśnia jakie motywacje skłoniły Autorkę do podjęcia omawianej tematyki oraz jakie cele badawcze miały zostać osiągnięte. Uzasadnienia te, wymienione już w tej recenzji, są przekonujące i skłaniają czytelnika do dalszego zapoznania się z treścią rozprawy doktorskiej.

Rozdział II rozprawy doktorskiej przedstawia w kolejnych punktach opis preparatyki, metod charakteryzacji próbek oraz otrzymane wyniki wraz z ich dyskusją.

Należy podkreślić, że badane próbki to dobrej jakości monokryształy, jednakże ze względu na ograniczenia dotyczące określenia stechiometrii oraz na wykonywanie różnych pomiarów na różnych kryształach wyniki, jak pisze Autorka w analizie błędów (dodatek B), należy traktować bardziej jakościowo, niż ilościowo.

Jakość próbek weryfikowano między innymi metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Korzystne byłoby rozdzielnie i powiększenie rysunków 4.3 a i b, ponieważ w obecnej skali trudno ocenić jakość dopasowania profilu linii na Rys. 4.3a. W tabeli 4.2 błędnie podano wartości stałej sieciowej c .

W dalszej części pracy Doktorantka rozdzieliła opis właściwości makroskopowych (pkt II.5) od mikroskopowych (pkt II.6). W każdym przypadku po ogólnym opisie samych metod pomiarowych następuje opis i dyskusja otrzymanych wyników eksperymentalnych.

Pomiary transportowe (opór elektryczny, efekt Halla) wykonano z wykorzystaniem aparatury firmy Quantum Design, Physical Properties Measurement System (PPMS). Metody te zostały przedstawione w sposób zwięzły i zrozumiały. Czy stosując w pomiarach efektu Halla obrót próbki o 180° w celu usunięcia błędów związanych z geometrią Doktorantka porównała wynik dla przykładowej próbki zmierzonej również metodą kompensacyjną, dostępną standardowo w systemie PPMS?

Na str. 23 Autorka wymienia zasady jakie powinny być spełnione przy pomiarach 4. elektrodowych, w jakim stopniu udało się je zachować dla badanych próbek? Z Rys. 5.2a wydaje się, że ze względu na małe rozmiary próbek było to trudne do spełnienia.

Badania własności magnetycznych zrealizowano również w oparciu o opcję dostępną dla PPMS oraz wykorzystując dodatkowo urządzenie SQUID.

Punkt II.5.2 rozpoczyna prezentację wyników eksperymentalnych, stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej. Na wstępie Autorka definiuje skrócone nazwy trzech badanych układów, jest to powtórzenie ze str. 11.

Wyniki dla transportu elektrycznego z pkt II.5.2.1 nasuwają następujące pytania i uwagi:

- 1) Co jest źródłem krzywej zależności $\rho(T)$ dla $T > T_{SDW}$ na Rys. 5.9a?
- 2) Na Rys. 5.9 nie wskazano dla jakiego kierunku przedstawione są przebiegi oporu elektrycznego.
- 3) Na Rys. 5.14 oznaczenia (a) i (b) zostały zamienione, ponadto w opisie (b) powinno pojawić się ρ_B zamiast ρ .
- 4) Na Rys. 5.15 opór dla $\mu_0 H > 0.1 \text{ T}$ w kierunku osi c nie spada do zera, co jest wspomniane w tekście, ale Autorka nie zaproponowała wyjaśnienia.
- 5) Powyżej 100 K stała Halla dla próbki CaCo (rys. 5.17a) nie wykazuje zależności temperaturowej. Jak wygląda przebieg podatności magnetycznej DC dla tego związku w podobnym zakresie temperatur?
- 6) Normalna stała Halla dla układu EuCo (str. 40-41), w zależności od tego czy analizowano zależność stałej Halla od temperatury, czy od pola magnetycznego, zmienia znak. Jaka jest fizyczna interpretacja tego zachowania?

Pkt II.5.2.2 przedstawia podstawy teoretyczne namagnesowania i podatności magnetycznej oraz wyniki uzyskane dla badanych próbek. Istotną obserwacją jest występowanie fazy FI-F, na którą wskazuje dodatkowe maksimum w podatności χ' . Dlaczego nie jest ono widoczne dla podatności χ'' ?

W komentarzu do Rys. 5.30 Autorka stwierdza, że w zależności temperaturowej namagnesowania dla EuCaCo nie widać przejawów stanu SC w przeciwieństwie do EuCo. To

porównanie wydaje się jednak niezasadne, ponieważ pomiar odbywał się w innych polach magnetycznych, odpowiednio 0.1 T (Rys. 5.30) i 0.001 T (Rys. 5.25).

Podsumowania badań makroskopowych Doktorantka dokonała w Pkt II.5.3. Szczególnie istotne wnioski to:

- brak orbitalnego rozrywania par Coopera dla CaCo przy jego istotnej roli dla EuCo i EuCaCo,
- występowanie fazy FI-SC (w podsumowaniu wniosków dotyczący występowania fazy FI-SC w EuCo pojawia się dwukrotnie),
- występowanie struktury magnetycznej typu C-AF,
- anizotropia własności w zależności od orientacji zewnętrznego pola magnetycznego.

W pkt II.6 Doktorantka opisała właściwości mikroskopowe, przedstawiając na wstępie podstawy spektroskopii Mössbauera oraz dyfrakcji neutronów, a następnie uzyskane w ramach pracy doktorskiej wyniki. Badania te pozwoliły sformułować wiele ważnych i ciekawych wniosków, np. o redukcji liczby jonów Fe dających wkład do uporządkowania SDW, o występowaniu nieporządku chemicznego, o sprzężeniu między podsieciami Eu i Fe itd. Pomiarów metodą spektroskopii Mössbauera pokazały, że część jonów Eu występuje w stanie walencyjnym Eu^{3+} i wskazują na statyczną mieszaną walencyjność. Czy można wykluczyć występowanie fluktuującej walencyjności na jonach Eu?

Rozdział III rozprawy doktorskiej to dyskusja nadprzewodnictwa indukowanego polem magnetycznym w EuCo oraz powrotu (ang. reentrance) do stanu normalnego po wcześniejszym przejściu do stanu nadprzewodzącego w EuCaCo. Argumentacja oparta na przeprowadzonych w pracy doktorskiej badaniach, uwzględniająca rodzaj uporządkowania magnetycznego oraz zależność sposobu rozrywania par Coopera od kierunku pola magnetycznego, zarówno zewnętrznego jak i wewnętrznego jest przekonująca i wnosi istotny wkład w zrozumienie relacji między magnetyzmem i nadprzewodnictwem w badanych przez Doktorantkę układach.

Końcowy punkt Rozdziału III to podsumowanie całej rozprawy doktorskiej. Główne wnioski zostały już w ramach recenzji wspomniane. Dodatkowym elementem tego punktu są magnetyczne diagramy fazowe, które przejrzyste obrazują kluczowe właściwości badanych układów.

Rozdział IV rozprawy doktorskiej składa się z czterech uzupełnień opisujących dodatkowe parametry (np. długość koherencji), które można wyznaczyć z przeprowadzonych pomiarów w oparciu o odpowiednie modele, dodatki te zawierają również analizę błędów, tabele zbiorcze z parametrami dotyczącymi analizy widm Mössbauera, oraz definicje stosowanych w pracy doktorskiej wielkości fizycznych. Rozprawa kończy się spisem publikacji, na który składają się 132 dobrze dobrane pozycje literaturowe.

Podsumowując swoją recenzję rozprawy doktorskiej mgr inż. Lan Marii Tran stwierdzam, że szczególnie pozytywnie oceniam:

- wysoką jakość otrzymanych monokryształów, rzetelnie zweryfikowaną w badaniach strukturalnych i mikrostrukturalnych,
- właściwie przeprowadzoną analizę i interpretację wyników uzyskanych w ramach zastosowanych metod pomiarowych,

- interesujący cel, który postawiła sobie Doktorantka jak i zasadny dobór narzędzi dla jego realizacji, co zaowocowało wnioskami, które istotnie poszerzają wiedzę na temat badanych nadprzewodników,
- prezentację wyników w bardzo dobrych czasopismach międzynarodowych,
- staranne opracowanie samej rozprawy doktorskiej.

Kilka końcowych uwag dotyczy odniesień do literatury i roli Doktorantki w badaniach:

- 1) Autorka w rozprawie nie przytacza żadnych wyników uzyskanych dla badanych materiałów w oparciu o pomiary ciepła właściwego. Jest to niezrozumiałe, ponieważ rezultaty takich badań są przedstawione w publikacjach stanowiących bazę dla rozprawy i wyznaczono na ich podstawie istotne parametry, np. stałą sprzężenia elektron-fonon z formuły McMillana. Brakuje również w pracy dyskusji innych standardowych dla nadprzewodnictwa parametrów, jak np. prądy krytyczne, przerwa energetyczna.
- 2) Zadania, które osobiście zrealizowała, Doktorantka jasno opisuje na str. 99. Przeprowadziła ona wszystkie badania makroskopowe (transport elektryczny, pomiary magnetyczne) oraz analizę danych. W przypadku spektroskopii Mössbauera dokonała selekcji materiału badawczego oraz przeprowadziła dyskusję wyników. Wzięła udział w pomiarach neutronowych i opracowaniu ich wyników. Trzy publikacje, które są częściowo podstawą rozprawy doktorskiej zostały opublikowane w wysoko punktowanych czasopismach, w żadnej jednak Doktorantka nie jest pierwszą autorką. Ma to jednak miejsce dla jednej z dwóch publikacji niezwiązanych z tematyką rozprawy doktorskiej i jest to praca opublikowana w wysoko punktowanym czasopiśmie, Physical Review B, co potwierdza dojrzałość naukową Doktorantki.

Zawarte w recenzji uwagi nie wpływają w istotnym stopniu na moją bardzo wysoką ocenę rozprawy doktorskiej mgr inż. Lan Marii Tran. Badania eksperymentalne dla układów, którymi zajmuje się Doktorantka są szczególnie cenne, ponieważ ciągle jeszcze brakuje kompleksowej teorii opisującej niekonwencjonalne nadprzewodnictwo. Sposób prezentacji podstaw teoretycznych dotyczących zastosowanych metod badawczych oraz zjawisk fizycznych związanych z badaną grupą materiałów wskazuje na dobre zrozumienie przedstawianych zagadnień przez Doktorantkę.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Lan Marii Tran zawiera wiele oryginalnych i naukowo wartościowych elementów oraz spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim 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. Nr 65/03, poz. 595 z późn. zm.) oraz w rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.10.2015 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2015, poz. 1842). W związku z powyższym, wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Lan Marii Tran do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Tomasz Toliński, prof. IFM PAN