

Doc. dr hab. Roman Puźniak

Instytut Fizyki PAN

Al. Lotników 32/46

02-668 Warszawa

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Tareka Rashada Ebrahima Hammada
pt. „Magnetic field penetration depth investigations in magnetically grain-
aligned Ce-doped Nd_2CuO_4 cuprate superconductors”**

Napisana w języku angielskim rozprawa doktorska magistra Tareka Rashada Ebrahima Hammada zatytułowana „Magnetic field penetration depth investigations in magnetically grain-aligned Ce-doped Nd_2CuO_4 cuprate superconductors” poświęcona jest zbadaniu temperaturowych zależności głębokości wnikania $\lambda(T)$, uzyskanych w wyniku pomiarów podatności magnetycznej, dla zorientowanych w polu magnetycznym ziaren próbek Nd_2CuO_4 z podstawionym Ce w pozycje Nd.

Znajomość temperaturowej zależności głębokości wnikania umożliwia określenie symetrii parametru porządku. Parametr ten zmienia się w sposób istotny w zależności od modelu opisującego stan nadprzewodzący danego materiału i dlatego jego wyznaczenie stanowić może bardzo istotny impuls do rozwoju teorii opisującej nową grupę materiałów nadprzewodzących. Problem ten jest szczególnie istotny dla nadprzewodników wysokotemperaturowych, które to materiały, pomimo opublikowania tysięcy prac eksperymentalnych i teoretycznych, nie doczekały się – w dwadzieścia lat po odkryciu w nich nadprzewodnictwa – istotnej propozycji mikroskopowego mechanizmu opisującego to zjawisko w sposób zadowalający.

Ogólnie wyróżnić można dwie klasy modeli mikroskopowych, wyjaśniających pochodzenie nadprzewodnictwa. Pierwszą klasę stanowią modele bazujące na teorii BCS, w których parametr porządku ma symetrię typu s. Druga klasa modeli to modele niekonwencjonalne z parametrem porządku o symetrii typu p lub d. W pierwszym przypadku za nadprzewodnictwo odpowiedzialny jest mechanizm parowania elektronów, będący wynikiem oddziaływania elektron-fonon. W drugim przypadku mechanizmem odpowiedzialnym za powstanie par Coopera mogą być wzbudzenia magnetyczne, przewidywane w ramach modeli fluktuacji spinowych.

W przypadku perowskitów miedziowych domieszkowanych dziurowo jest obecnie dobrze udokumentowane, że parametr porządku tych materiałów scharakteryzowany jest przez niekonwencjonalne parowanie o symetrii typu d. W przypadku nadprzewodników wysokotemperaturowych domieszkowanych elektronowo o ogólnym wzorze $R_{2-x}Ce_xCuO_4$, gdzie $R = La, Nd, Pr, Eu$ lub Sm , problem określenia symetrii funkcji falowej stanu nadprzewodzącego jest jednak cały czas problemem nierozstrzygniętym. Część autorów twierdzi, że wyniki pomiarów głębokości wnikania i spektroskopii tunelowej wskazują, że mechanizm odpowiedzialny za nadprzewodnictwo domieszkowanych elektronowo związków $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ i $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ jest zgodny z parowaniem typu s, przewidywanym w ramach klasycznej teorii BCS. Jednak niekonwencjonalny scenariusz z parowaniem typu $d_{x^2-y^2}$ lepiej z kolei opisuje inne wyniki pomiarów głębokości wnikania, wyniki pomiarów fazowo czułych zależności funkcji falowej i ARPES.

Za najbardziej istotne wyniki prezentowanej pracy uważam:

- (1) Otrzymanie jednofazowych próbek Nd_2CuO_4 z podstawionym Ce w pozycje Nd, charakteryzujących się bardzo dobrą stechiometrią Cu oraz określenie – na podstawie wyników pomiaru walencyjności miedzi, że próbki $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ z bardzo dobrą stechiometrią Cu – będące przedmiotem prowadzonych badań – są domieszkowane raczej dziurowo, a nie elektronowo albo też są materiałami dwupasmyowymi domieszkowanymi równocześnie elektronowo i dziurowo.
- (2) Zorientowanie w polu magnetycznym ziaren $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, wykorzystując rotację próbki wzdłuż osi prostopadłej do kierunku przyłożonego pola magnetycznego.
- (3) Określenie temperaturowych zależności obu składowych głębokości wnikania, λ_{ab} i λ_c , nawet wówczas gdy – jak miało to miejsce w przypadku obecnej pracy – bezwzględna wartość głębokości wnikania wyznaczona została tylko dla jednej ze składowych λ , a mianowicie λ_{ab} .
- (4) Przedstawienie ewidencji, że temperaturowa zależność głębokości wnikania badanych próbek $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ nie jest zależnością eksponencjalną, przewidywaną przez teorię BCS, co oznacza, że parametr porządku nie ma symetrii typu s.

Mgr Tarek Rashad Ebrahim Hammad wykazał, że związek $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ jest bardzo interesującym nadprzewodnikiem. Walencyjność miedzi otrzymanych przez niego próbek jednofazowych z bardzo dobrą stechiometrią Cu była zazwyczaj większa od 2+, wskazując raczej na nadprzewodnictwo dziurowe niż elektronowe. Związek ten jest bardzo skomplikowanym materiałem, w którym dominującą tendencją przy podstawieniach kationowych jest zachowywanie ich walencyjności a nie stechiometrii związku. Może to

tłumaczyć duży rozrzut danych eksperymentalnych występujących w literaturze przedmiotu. Bardzo małe odstępstwa od nominalnego składu, wynikające z jakości użytych materiałów wyjściowych i z zaniedbań przy przestrzeganiu rygorystycznych warunków otrzymywania materiałów jednofazowych, mogą powodować, że większościowe nośniki materiału końcowego zmieniają się z dziurowych na elektronowe lub odwrotnie. Wyniki uzyskane przez mgr. Tareka Rashada Ebrahima Hammada implikują, że domieszkowane dziurowo nadprzewodniki $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ scharakteryzowane są parametrem porządku typu d, podczas gdy nadprzewodniki te domieszkowane „prawdziwie” elektronowo charakteryzuje najprawdopodobniej parametr porządku typu s. Oczywiście otwartą pozostaje kwestia jak i dlaczego typ większościowych nośników wpływa na mechanizm nadprzewodnictwa perowskitów miedziowych.

) Na szczególne wyróżnienie zasługuje bardzo wartościowy wynik technologiczny omówiony w pkt. (2), pokazujący, że autor potrafił znaleźć jedyny – w opinii recenzującego rozprawę doktorską – sposób zorientowania w polu magnetycznym jednofazowych ziaren materiału, który nie charakteryzuje się symetrią jednoosiową.

Mam jednak szereg zastrzeżeń dotyczących jakości prezentowanych rezultatów. Brakuje mi bardzo analizy błędów uzyskanych wyników. Nie pozwala to w sposób zadowalający ocenić, czy rzeczywiście temperaturowe zależności głębokości wnikania opisane są zależnością potęgową – wielomian, a nie wykładniczą (patrz np. rysunek 3.8 ze strony 94), szczególnie, że dane eksperymentalne analizowane są w bardzo szerokim zakresie temperatur, podczas gdy ściśle przewidywania teoretyczne ograniczone są jedynie do najniższych temperatur. Wszystkie z badanych próbek zawierały jony magnetyczne. W pracy brak jest oceny, na ile błąd związany z odejmowaniem ich momentu magnetycznego od eksperymentalnych wyników podatności magnetycznej mógł mieć wpływ na końcowe wnioski pracy. Wreszcie sama metoda pomiaru podatności magnetycznej ac, wykorzystana do wyznaczenia temperaturowych zmian głębokości wnikania, nie jest najdokładniejszą metodą eksperymentalną w tego typu pomiarach, co może dyskredytować nieco przedstawione wyniki. Za usprawiedliwieniem podejścia autora rozprawy w tym ostatnim przypadku może przemawiać przekonanie recenzującego, że zastosowana metoda była najprawdopodobniej jedyną dającą użyteczne rezultaty w badaniach polikrystalicznych próbek, prowadzonych przez mgr. Tareka Rashada Ebrahima Hammada.

Sposób organizacji pracy pozostawia sporo do życzenia. Autor przedstawia i dyskutuje wyniki eksperymentalne uzyskane dla optymalnie domieszkowanego nadprzewodzącego $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4.105}$, domieszkowanych niklem i cynkiem związków

$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}(\text{Cu}_{0.995}\text{Ni}_{0.005})\text{O}_{4+\delta}$ i $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}(\text{Cu}_{0.995}\text{Zn}_{0.005})\text{O}_{4+\delta}$ oraz niestechiometrycznych związków $\text{Nd}_{1.8}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4.029}$ i $\text{Nd}_{1.783}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{3.989}$. Mgr Tarek Rashad Ebrahim Hammad przedstawia za każdym razem wyniki niejako „od początku”, prezentując dla wszystkich badanych powyżej związków pełne zestawy bardzo podobnych danych eksperymentalnych. Nie próbuje przy tym dokonać ich zbiorczej analizy. Część eksperymentalna pracy wydaje się być nadmiernie rozbudowana, a sama praca sprawia wrażenie nieco „przyciężkiej” z powtarzającymi się kilkakrotnie bardzo podobnymi sformułowaniami, dotyczącymi np. sposobu analizy danych eksperymentalnych. Czytanie takiej pracy jest dosyć uciążliwe.

Przedstawiona rozprawa zawiera szereg niedociągnięć redakcyjnych. I tak np. mylona jest głębokość wnikania z koncentracją nośników nadprzewodzących, która jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu głębokości wnikania. Okno rysunku 3.9 na stronie 95 przedstawia temperaturową zależność $[(\lambda(0)/\lambda(T))]^2$, podczas gdy jego opis sugeruje, że przedstawiona jest tam temperaturowa zależność $[n_s(0)/n_s(T)]^2$. Składowe głębokości wnikania oznaczane są w pracy jako λ_{ab} i λ_c , ale na stronie 12 autor wprowadza symbol $\lambda_{//}$, nie podając czy oznacza to głębokość wnikania w płaszczyźnie ab, czy wzdłuż osi c (równoległe do płaszczyzny ab czy do osi c?). Opisując stałą Plancka na stronie 26, autor używa sformułowania „black’s constant”. Dla recenzującego nie jest jasne co autor rozumie używając na str. 53 sformułowania „higher random magnetic ordering” – jeżeli mamy uporządkowanie magnetyczne to co jest tutaj przypadkowe?

Powyższe zastrzeżenia nie wpływają jednak na pozytywną ocenę merytoryczną przedstawionej rozprawy doktorskiej.

Magister Tarek Rashad Ebrahim Hammad jest współautorem dwóch prac opublikowanych w Physica C. Pierwsza z nich autorstwa T. R. E. Hammad, R. Horyń, E. Bukowska i A. J. Zaleski, zatytułowana „On the problem of holes and electrons in Ce-doped Nd_2CuO_4 ” to trzystronicowy artykuł, opublikowany w materiałach Third Polish-US Workshop on Superconductivity and Magnetism of Advanced Materials. Praca ta dotyczy problemów związanych z preparatyką materiałów badanych w przedstawionej rozprawie doktorskiej. Druga z prac to siedmiostronicowa regularna praca, zatytułowana „Probing the order parameter of magnetically grain-aligned NCCC electron-doped cuprate”, poświęcona zasadniczej tematyce przedstawionej rozprawy doktorskiej, opublikowana w listopadzie 2006 roku. Współautorami tej ostatniej pracy są T. R. Hammad, A. J. Zaleski i J. G. Storey. Jedynie pierwsza z prac mgr. T. R. E. Hameda była cytowana w literaturze. Brak cytowań w przypadku drugiej z prac może być wynikiem jej stosunkowo niedawnego opublikowania. Dorobek naukowy mgr. Tareka Rashada Ebrahima nie jest znaczny. Wymagania stawiane w

art. 12 i 13 „Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” nie nakładają jednak obowiązku oceny tego dorobku.

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr. Tareka Rashada Ebrahima Hammada pt. „Magnetic field penetration depth investigations in magnetically grain-aligned Ce-doped Nd_2CuO_4 cuprate superconductors” stanowi oryginalne rozwiązanie problemu wyznaczenia temperaturowej zależności głębokości wnikania w pewnej klasie nadprzewodników wysokotemperaturowych. Wykazuje przy tym ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w zakresie nadprzewodnictwa a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Spełnia zatem wszystkie wymagania określone w art. 13 „Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”. Wnoszę o dopuszczenie mgr. Tareka Rashada Ebrahima Hammada do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

16.04.2007 r.

Puźniak