

Doc. dr hab. Krzysztof Rogacki
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych,
Polska Akademia Nauk,
Wrocław

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

Mgr. Andreia Tsarou

p.t. *"Wytworzenie i określenie własności strukturalnych, transportowych i magnetycznych cienkich warstw i heterostruktur o strukturze perowskitu"*

Heterostruktury nadprzewodnik/magnetyk wzbudziły w ostatnich latach bardzo duże zainteresowanie z uwagi na możliwość występowania w nich takich interesujących zjawisk jak oddziaływanie nadprzewodnictwa i magnetyzmu, w szczególności ferromagnetyzmu, zaskakujące efekty rozmiarowe, np. indukowanie uporządkowania magnetycznego poprzez warstwę nadprzewodzącą, czy też spontaniczne powstawanie w nadprzewodniku wzbudzeń magnetycznych typu wir-antywir. Ze względów interpretacyjnych, wymienione zjawiska należy uznać za trudne, stawiające przed badaczem problemy wymagające dużej inwencji oraz niestandardowego podejścia w ich wyjaśnianiu. Ważnym powodem wzmożonego zainteresowania omawianą tematyką jest możliwość zastosowania heterostruktur w elektronice, która to możliwość pojawiła się wraz z rozwojem technologii kontrolowanego otrzymywania warstw o grubości rzędu komórki elementarnej. Otrzymanie dobrej jakości epitaksjalnych warstw o takich rozmiarach jest problemem samym w sobie i wymaga stosowania zaawansowanych technik eksperymentalnych. Temat rozprawy jest zatem niewątpliwie ambitny. Wielkie zainteresowanie proponowaną tematyką oznacza, co jest rzeczą oczywistą, dużą konkurencyjność i stąd konieczność znacznego przyspieszenia oraz intensyfikacji badań. Zadanie to wydaje się być trudne z uwagi na fakt, że opanowanie zaawansowanych technik otrzymywania epitaksjalnych heterostruktur wymaga czasu oraz dużego eksperymentatorskiego doświadczenia. Zmierzam do tego, aby stwierdzić, że młody badacz bez dobrego merytorycznego przygotowania z fizyki oraz wielkiego zaangażowania nie ma większych szans na pomyślną realizację tak ambitnego tematu.

Przedstawiona rozprawa doktorska dotyczy wytworzenia i określenia wybranych właściwości fizycznych cienkich warstw i heterostruktur magnetyk/nadprzewodnik. Praca zawiera 110 stron i składa się z pięciu zasadniczych rozdziałów, listy 11 współautorskich publikacji Doktoranta (w tym jedna praca wysłana do druku) związanych z realizowaną tematyką, podsumowania otrzymanych wyników oraz spisu 96 pozycji literaturowych. W dwóch publikacjach Doktorant na liście autorów znajduje się na pierwszym miejscu, a w

dwóch innych na drugim. Wszystkie prace opublikowano w ciągu 3 lat w recenzowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, w tym po jednej pracy w tak renomowanych jak Applied Physics Letters i Physical Review B. Pięć publikacji stanowią prace konferencyjne.

Rozdział 1 jest zwięzłym i dobrym streszczeniem zagadnień z zakresu nadprzewodnictwa, które to zagadnienia Doktorant będzie wykorzystywał do interpretacji wyników eksperymentalnych. Pomimo pewnych dość niefortunnych sformułowań, czy też wyrażen żargonowych, można w pełni zrozumieć myśl przewodnią i uznać duże merytoryczne kompetencje autora. Recenzent rozumie, skąd biorą się nieścisłości językowe, i nawet jest pełen podziwu dla stopnia opanowania języka polskiego przez Doktoranta, ale o nieścisłościach tych musi wspomnieć z uwagi na obowiązek oceniającego. Należy pokreślić, że choć wspomniane niedoskonałości utrudniają czytanie rozprawy, to jednak w żadnym stopniu nie wpływają na ocenę merytoryczną osiągniętych wyników i nie uszczuplają naukowej wartości pracy.

W rozdziale 2 i 3 omówiono właściwości fizyczne manganitów i heterostruktur tlenkowych. Autor na ogół prezentuje dobrą znajomość tematyki i orientuje się w wynikach przedstawianych w literaturze światowej. Wybór omawianych zagadnień jest trafny. W tej części pracy pewne moje wątpliwości wywołało stwierdzenie: "*Taki długo-zasięgowy efekt bliskości przypisywany jest możliwości pojawienia się nowej fazy nadprzewodzącej na granicy nadprzewodnik singletowy/pół-metal z korelacjami typu tryplet.*" Wydaje mi się dość mało prawdopodobne, aby bez zmiany właściwości (parametrów) nadprzewodnika można było wyindukować pary trypletowe, jeśli o to w przytoczonym fragmencie chodziło.

W rozdziale 4 przedstawiono metodę rozpylania katodowego, zastosowaną do otrzymywania epitaksjalnych cienkich warstw i heterostruktur, oraz omówiono metodykę badań obejmujących analizę strukturalną i mikrostrukturalną, pomiary transportowe, magnetyczne oraz badania magnetoptyczne. Zaproponowane metody i konkretne rozwiązania nie budzą wątpliwości i świadczą, zdaniem recenzenta, o dużym wyczuciu i fachowości eksperymentatora w kontekście podejmowanych zadań. I tak, zdając sobie sprawę z dużej wrażliwości właściwości manganitów na naprężenia występujące w strukturze, zaproponowano zbadanie heterostruktur otrzymanych na 6 różnych podłożach o zmieniającym się stopniu dopasowania stałych sieciowych do odpowiedniej stałej sieciowej manganitu. Rozumiejąc z kolei nietypowość nadprzewodnictwa w układach o zredukowanym wymiarze (np. 2D), otrzymano warstwy o grubości YBCO od jednej do kilkudziesięciu stałych sieciowych c . Taki materiał badawczy pozwolił na wiarygodną oraz głębszą analizę

otrzymanych wyników, włączając rozdzielenie efektów będących skutkiem oddziaływania magnetyzmu z nadprzewodnictwem od efektów czysto rozmiarowych.

W rozdziale 5 przedstawiono oraz omówiono wyniki doświadczalne. Szeroka współpraca z fachowcami wysokiej klasy w takich dziedzinach jak analiza strukturalna, mikrostrukturalna oraz badania magnetyczne (patrz podziękowania) pozwoliła na pełną i wiarygodną charakteryzację badanego materiału. Przedstawione wyniki świadczą dobitnie o wysokiej jakości otrzymanych heterostruktur. Dodatkowym argumentem przemawiającym za pewnego rodzaju doskonałością badanych warstw są publikacje w renomowanych czasopismach naukowych, co w odniesieniu do wyników otrzymanych dla wielowarstw o rozmiarach kilku stałych sieciowych nie byłoby możliwe bez próbek o niekwestionowanej jakości.

W pracy badano głównie dwuwarstwy $(\text{LaSr})\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ i $(\text{NdSr})\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ oraz trójwarstwy $(\text{LaSr})\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ i $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/(\text{LaSr})\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ o właściwościach antyferromagnetyk/nadprzewodnik, metaliczny ferromagnetyk/nadprzewodnik i niemetaliczny ferromagnetyk/nadprzewodnik oraz ich trójwarstwowe odpowiedniki. Grubość monowarstw zmieniano od kilku do kilkudziesięciu stałych sieciowych. Wielowarstwy składały się zwykle z kilkunastu dwuwarstw lub trójwarstw. Niewątpliwie ta duża różnorodność użytych próbek pozwoliła na kompleksową analizę otrzymanych wyników. Badając zachowanie się oporności elektrycznej i momentu magnetycznego epitaksjalnych wielowarstw różnego typu i o różnej grubości, wyciągnięto ciekawe wnioski dotyczące efektów bliskości oraz, co się z tym wiąże, oddziaływania pomiędzy magnetyzmem i nadprzewodnictwem. Zaobserwowano np. ciekawe zjawisko wzrostu momentu magnetycznego w temperaturze przejścia do stanu nadprzewodzącego w trójwarstwie YBCO/LSMO/YBCO. Zjawisko to, chyba nieco na wyrost nazwane paramagnetycznym efektem Meissnera, wytłumaczono jako skutek niejednorodnego przejścia w stan nadprzewodzący warstwy YBCO, co mogło prowadzić do kompresji strumienia i, w konsekwencji, wywołać obserwowany efekt. Wydaje się, że pomiary momentu magnetycznego w funkcji temperatury, przeprowadzone w obecności zewnętrznego pola magnetycznego o różnych wartościach (opcja "field cooling"), powinny pomóc w zweryfikowaniu tej hipotezy. Szkoda, że nie zawsze mierzono (lub nie zawsze pokazywano na rysunkach) moment magnetyczny warstwy znajdującej się, z uwagi na nadprzewodnictwo, w tzw. stanie dziewiczym (patrz np. rysunki 5_19, 5_26, 5_27, 5_49). Brak krzywych dziewiczych utrudnił interpretację wyników, bo nie zawsze można było ustalić, czy zmierzona pętla histerezy pochodzi w całości od podukładu magnetycznego, czy też częściowo również od podukładu nadprzewodzącego.

W pracy wyciąga się wnioski dotyczące transferu ładunku z warstwy nadprzewodzącej do magnetycznej. Transfer ten zależy od tego, czy magnetyk jest metalem czy też izolatorem, a więc zależy od przewodnictwa elektrycznego warstwy, co akurat jest dość intuicyjne. Analizując wyniki badań przyjmuje się, że monowarstwa nadprzewodnika o grubości jednej stałej sieciowej nie nadprzewodzi z powodu wycieku ładunku. W pracy jednak nie pokazano (przynajmniej nie zauważyłem), że można wytworzyć pojedynczą nadprzewodzącą warstwę YBCO, co uwiarygodniło by hipotezę o transferze ładunku, jako przyczynie braku nadprzewodnictwa w takiej warstwie. Jest bowiem całkiem prawdopodobne, że warstwa o grubości pojedynczej komórki elementarnej nie nadprzewodzi z przyczyn bardziej fundamentalnych – braku uporządkowania dalekiego zasięgu w temperaturach różnych od zera w układzie dwuwymiarowym o symetrii ciągłej, co wynika z twierdzenia Mermin-Wagnera.

Omawiając właściwości wielowarstw YBCO/LSMO stwierdzono (str. 72), że słabsze sprzężenie pomiędzy warstwami nadprzewodnika prowadzi do obniżenia gęstości prądu nadprzewodzącego. Jest to możliwe, ale należy pamiętać, że zasadniczym czynnikiem wpływającym na wartość prądu krytycznego jest pinning, który zależy od grubości, czyli od stopnia zdefektowania warstwy nadprzewodzącej, oraz od właściwości magnetycznych warstwy rozsprzęgającej, o czym słusznie wspomina się w dalszej części pracy. Ciekawych wyników dotyczących dynamiki domen magnetycznych oraz wirów dostarczają badania magnetoopcyjne. Miedzy innymi pokazują one, że w dwuwarstwie YBCO/LSMO, schłodzonej w zerowym polu magnetycznym do temperatur niższych od temperatury krytycznej dla nadprzewodnictwa, spontanicznie powstają pary wir-antywir. Po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego, pary te dyfundują do wnętrza warstwy i gromadzą się w okolicach ścianek domenowych. Na szersze omówienie tych wyników oraz podobnych, otrzymanych dla innych warstw, nie ma tu już chyba miejsca.

Chciałbym teraz wspomnieć o najważniejszych rezultatach uzyskanych na podstawie analizy magnetooporu badanych warstw. Rezultaty te dotyczą ważnego dla współczesnej fizyki ciała stałego zagadnienia, jakim jest transport ładunku zależny od spinu. Chodzi tu nie tylko o spodziewane ciekawe zjawiska z zakresu fizyki fundamentalnej, ale również o możliwość zastosowania wielowarstw w elektronice, jako tzw. zawory spinowe. Chcąc kompleksowo zbadać zachowanie się oporu trójwarstwy w zewnętrznym polu magnetycznym, należało ją spreparować w taki sposób, aby prąd elektryczny można było przepuszczać zarówno w kierunku równoległym, jak i prostopadłym do powierzchni warstwy. Zadanie to wykonano z dużą precyzją, co zaowocowało wynikami eksperymentalnymi na wysokim poziomie, charakteryzującymi się między innymi dużą systematycznością zmian

oporu pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego oraz niskimi szumami własnymi układu. Analizując wyniki badań transportu elektronowego w zestawieniu z wynikami pomiaru momentu magnetycznego trójwarstwy LSMO/YBCO/LSMO, wyciągnięto słuszny moim zdaniem wniosek, że za magnetoopór ujemny, obserwowany dla niskich pól, odpowiedzialny jest nielokalny proces odbicia Andreeva. Z kolei za magnetoopór dodatni, występujący dla wyższych pól, odpowiedzialny jest efekt tunelowania z zachowaniem spinu w procesie transportu podprzerwowego. Procesowi temu sprzyja równoległa orientacja momentów magnetycznych warstw LSMO.

Do najważniejszych i najciekawszych wyników uzyskanych w pracy zaliczam:

- 1) Otrzymanie wysokiej klasy epitaksjalnych wielowarstw typu "manganit / nadprzewodnik wysokotemperaturowy" oraz przebadanie ich jakości i innych właściwości fizycznych w zależności od rodzaju podłoża i grubości warstwy, co pozwoliło na określenie warunków otrzymywania wielowarstw o żądanych parametrach i umożliwiło przygotowanie wiarygodnego materiału do dalszych badań.
- 2) Zaobserwowanie spontanicznego powstawania par wir-antywir w dwuwarstwach typu "FM metal / nadprzewodnik wysokotemperaturowy" oraz stwierdzenie, że pary takie grupują się tworząc szeregi wzdłuż ścianek domenowych. Ciekawe są również inne wnioski dotyczące dynamiki wirów, np. wyjaśnienie tzw. paramagnetycznego efekty Meissnera, choć zdaniem recenzenta, wyjaśnienie to nie zostało w pełni uzasadnione.
- 3) Określenie zachowania się magnetooporu trójwarstwy "ferromagnetyk/ nadprzewodnik wysokotemperaturowy/ ferromagnetyk" oraz wytłumaczenie zmiany jego znaku dla pewnej wartości pola magnetycznego, jako efekt tunelowania nośników ładunku ze zmianą spinu lub bez, występujący w układzie nanorozmiarowym.

W recenzowanej pracy pojawiają się niekiedy stwierdzenia, których nie rozumiem lub co do których jestem przekonany, że nie do końca rozumie je Doktorant. Stwierdzenia te są na tyle ważne, że chciałbym aby Doktorant je wyjaśnił:

- 1) W pracy doktorskiej, podobnie jak często w literaturze fachowej, rdzeń nici wirowej identyfikowany jest z obszarem normalnym. Rdzeń nici wirowej nie jest jednak obszarem normalnym, w ścisłym tego słowa znaczeniu. Proszę powiedzieć dlaczego ?
- 2) Str. 72, ostatni akapit: "*Podobnie jak w wielowarstwach zachodzi efekt dyfuzji dziur z układu YBCO do LSMO_i. O tym fakcie świadczą wyniki przedstawione na Rys. 5_28.*"
Pytanie: w jaki sposób świadczą ?
- 3) Str. 73, fragment: "*Ponadto widać, że pętle przesunięte są również wzdłuż osi M. Ten efekt może wynikać z oddziaływania prądów ekranujących w YBCO z przyłożonym polem magnetycznym itd.*"
Pytanie: w jaki sposób może to wynikać ?

4) Str. 80, fragment: "*W wysokiej temperaturze (50 K) wiry nie tylko pojawiają się na ścianach domenowych i krawędziach próbki, ale również zaczynają dyfundować w głąb próbki na skutek słabego kotwiczenia (pinningu) strumienia (Rys. 5_35(c)).*" Nie rozumiem odniesienia do tego rysunku.

5) Str. 82, Rys. 5_38(b). Dlaczego nie widać różnicy pomiędzy obszarami YBCO/LSMOi a "puste"/LSMOi ? W obszarze z nadprzewodnikiem powinny pojawić się pary wir-antywir, a więc obszary o różnej od zera składowej pola magnetycznego wzdłuż osi z, i pary te powinny organizować się (np. grupować wzdłuż ścianek domenowych) na skutek oddziaływania z prądami ekranującymi.

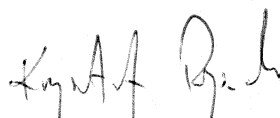
W pracy znalazłem błędy redakcyjne i uchybienia, które co prawda nie osłabiają walorów merytorycznych rozprawy, ale chciałbym niektóre z nich wymienić z obowiązku recenzenta oraz w przekonaniu, że pomoże to Doktorantowi w redagowaniu prac naukowych w przyszłości. Oto te uchybienia:

- 1) Nieczytelność niektórych skanowanych rysunków: np. Rys. 1_5, 1_7, 2_5, 3_1 oraz 5_40(b), nawiasem mówiąc omyłkowo oznaczony jako Rys. 5_41(b).
- 2) Nie zawsze pełne podawanie materiałów źródłowych przy omawianiu niektórych nietypowych zagadnień lub przy wykorzystywaniu cudzych wyników: patrz np. Rys. 1_7, anizotropowy model GL (str.16), wyniki ARPES dla YBCO (Rys. 1_9) i wiele innych.
- 3) Zamienne używanie niektórych symboli: np. V i Δ dla oznaczenia potencjału parowania. Zamienne używanie niektórych nazw: np. "odległość" i "długość" koherencji.
- 4) Użycie tego samego symbolu "D" na określenie współczynnika dyfuzji oraz grubości warstwy. Dobrym rozwiązaniem pozwalającym wyeliminować takie błędy jest załączenie wykazu użytych symboli.

Większość mankamentów, o których z obowiązku recenzenta wspomniałem, wynika chyba z pewnego pośpiechu, w jakim pisana była rozprawa, co nie do końca jest winą Doktoranta ani, tym bardziej, Promotora. Winne są raczej okoliczności, które wymuszają wykonanie pracy w okresie 3-4 lat zarówno wtedy, gdy dotyczy ona badań teoretycznych, jak i eksperymentalnych, które jeśli mają być prowadzone na światowym poziomie, wymagają od Doktoranta opanowania wielu technik eksperymentalnych oraz otrzymania szeregu często trudnych do syntezy próbek, tu podkreślam, jako etap wstępny. Biorąc pod uwagę ambitne zadania, jakie postawiono przed realizatorami omawianej pracy, stwierdzam, że ostała ona wykonana w zadziwiająco krótkim czasie. Jest to dodatkowy komplement dla Doktoranta.

Podsumowując, uważam że przedstawiona do recenzji rozprawa jest bardzo interesująca. Brak spójnego, pełnego wyjaśnienia obserwowanych zjawisk jest wyrazem sytuacji typowej na ciągle jeszcze początkowym etapie rozumienia zjawisk zachodzących w

nanowymiarowych heterostrukturach typu magnetyk/nadprzewodnik. Jestem przekonany, że mgr Andrei Tsarou wykonał bardzo dobrą pracę, która z nawiązką spełnia wymogi stawiane przez odpowiednią ustawę. Dlatego stawiam wniosek o przyjęcie rozprawy oraz o dopuszczenie mgr. Andreia Tsarou do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Krzysztof Rogacki

Wrocław, 19. 03. 2008