

Recenzja rozprawy habilitacyjnej

dr. inż. Damiana RYBICKIEGO

pt. **”Elektronowe własności spinowe oraz ładunkowe nadprzewodników  
wysokotemperaturowych oraz perowskitów manganowych”**

Rozprawa habilitacyjna dr. inż. Damiana Rybickiego pt. ”Elektronowe własności spinowe oraz ładunkowe nadprzewodników wysokotemperaturowych oraz perowskitów manganowych” składa się z ośmiu publikacji. Dwie publikacje dotyczą układu manganitów:  $(\text{LaSr})\text{Mn}_2\text{O}_7$  i  $(\text{SmSr})\text{MnO}_3$  a sześć publikacji poświęconych jest nadprzewodnikom: trzy z nich dotyczą monokryształu  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , jedna praca dotyczy pniktydku  $\text{CeFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$  a kolejna poświęcona jest miedziowcom o przewodnictwie elektronowym:  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  i  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . Jedna praca łączy wyniki literaturowe i rezultaty własnych prac dotyczących większości nadprzewodników wysokotemperaturowych (NWT), koniecznych do skonstruowania wykresu fazowego zależności temperatury krytycznej od koncentracji domieszek.

Dr inż. Damian Rybicki jest absolwentem Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, gdzie w roku 2002 uzyskał tytuł magistra inżyniera fizyki. Doktorat (z wyróżnieniem) na podstawie rozprawy “Nuclear magnetic resonance study of selected Ruddlesden-Popper manganites” obronił w roku 2007 na Wydziale Matematyki i Fizyki Uniwersytetu Karola w Pradze realizując wspólny program doktorski z Wydziałem Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie w ramach projektu EU RTN SCOOTMO. Promotorami pracy doktorskiej byli prof. Helena Stepankova i prof. Czesław Kapusta. Dr inż. Damian Rybicki swoją karierę naukową związał z Akademią Górniczo-Hutniczą, gdzie pracował w latach 2007-2010 na stanowisku asystenta a następnie od roku 2011 do chwili obecnej na stanowisku adiunkta. W latach 2007-2014 odbył staż podoktorski na Fakultät für Physik und Geowissenschaften, Universität Leipzig.

Wkrótce po uzyskaniu dyplomu inżynierskiego pan Damian Rybicki rozpoczął swoją przygodę z manganitami pracując w grupie prof. Czesława Kapusty. Stosując różnorodne techniki eksperymentalne w badaniach szerokiej klasy manganitów, takie jak magnetyczny rezonans jądrowy (NMR), spektroskopię mössbauerowską, XMCD i inne, uzyskał bardzo interesujące rezultaty dotyczące ich własności. Dr inż. Damian Rybicki jest współautorem kilkunastu publikacji z tej dziedziny. Liczne prace doświadczalne potwierdziły modele uporządkowania magnetycznego w manganitach: podwójnej wymiany np.  $Mn^{4+}-Mn^{3+}$  i nadwymiany np.  $Co^{3+}-Co^{3+}$  oraz ich lokalny charakter uzewnętrzniający się w tzw. „separacji fazowej”. Zainteresowania dr. inż. Damiana Rybickiego badaniami nadprzewodników rozpoczęły się podczas Jego pobytu w grupie prof. Juergena Haase na Uniwersytecie w Lipsku, gdzie w ramach współpracy z prof. Martinem Greven'em, który wyhodował monokryształy nadprzewodnika rtęciowego  $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ , (typ 1201), opublikował bardzo interesujące wyniki, które prezentuje w ramach niniejszej rozprawy habilitacyjnej.

Za najważniejsze osiągnięcia naukowe dr. inż. Damiana Rybickiego, prezentowane w publikacjach stanowiących rozprawę habilitacyjną uważam:

1. Wykazanie istnienia fluktuacji gęstości ładunkowej z dużymi wartościami gęstości w obszarze płaszczyzn  $CuO_2$ . Fluktuacje gęstości ładunkowej obserwuje się również za pomocą rezonansowego rozpraszania promieniowania X.
2. Wykazanie, za pomocą pomiarów NMR, że podatność spinowa ma co najmniej dwie, zmieniające się z temperaturą składowe. Jedna z nich zależy od temperatury powyżej  $T_c$  aż do znacznie wyższych temperatur  $T^*$  ( $\propto 200$  K? Autor nie określa rzędu wielkości tej temperatury). Oznacza to, że powyżej temperatury krytycznej istnieje ciągle przerwa energetyczna (zwana w literaturze pseudoprzerwą lub pseudoszczeliną) aż do  $T^*$ . Druga składowa ma charakter podatności Pauliego i maleje poniżej  $T_c$ . Nie wyklucza się istnienia trzeciej składowej podatności spinowej, która jest stała w wysokich temperaturach i maleje w niskich, a znak tej podatności zależy od domieszkowania. Wyniki otrzymane przez Autora są zgodne z wcześniejszymi badaniami, w których zaobserwowano, że w przypadku słabego domieszkowania dziurowego obserwuje się istnienie pseudoprzerwy w temperaturach wyższych od temperatury krytycznej.

Przedstawione w pracach O3-O5 w/w wnioski nie zostały skomentowane przez Autora w odniesieniu do fluktuacji termicznych obserwowanych zarówno w pomiarach oporności elektrycznej, ciepła właściwego oraz podatności magnetycznej, w których również obserwuje się obszary nadprzewodzące w temperaturach powyżej  $T_c$ . Jednakże zakres fluktuacji termicznych to przedział od kilku czy też kilkunastu do ok. trzydziestu kelwinów powyżej

temperatury krytycznej. W pomiarach NMR dla monokryształu  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  zaobserwowano dwie linie  $^{199}\text{Hg}$ , co oznacza dwa nierównoważne ze względu na różną zawartość tlenu  $\text{O}_\delta$  położenia w najbliższym otoczeniu jonów Hg.

Badania prezentowane w pracach O3-O5 wykonano dla bardzo dobrej jakości monokryształów  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  (1201) o strukturze tetragonalnej (jony rtęci zajmują położenia naroży kwadratu, a nie jak napisał Autor prostokąta), słabo domieszkowanych („underdoped”) o temperaturach krytycznych  $T_c=45\text{K}$  i  $74\text{K}$ , optymalnie domieszkowanego („optimally doped”) o  $T_c=97\text{K}$  i o domieszkowaniu większym („overdoped”) z  $T_c=85\text{K}$ . Monokryształ o stechiometrii (1201) posiada jedną płaszczyznę miedziowo-tlenową  $\text{CuO}_2$  i rezerwar ładunków  $\text{BaHgO}_\delta$ . Autor rozprawy nie wyjaśnia mechanizmu wychwytu elektronu.

3. Badania właściwości elektronowych monokryształu rtęciowego uzupełniono o badania nadprzewodników domieszkowanych elektronowo o ogólnym wzorze  $\text{A}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (214). Związki te charakteryzują się asymetrią w stosunku do domieszkowanych dziurowo układów  $\text{La}(\text{Ba},\text{Sr})\text{CuO}_4$ . Domieszkowane elektronowo nadprzewodniki mają istotnie niższą temperaturę krytyczną, stosunkowo wąski przedział domieszkowania w którym występuje stan nadprzewodzący i antyferromagnetyczny oraz nie obserwuje się pseudoprzerwy powyżej temperatury krytycznej. Do przedstawionych w pracy O1 badań NMR na miedzi  $^{63}\text{Cu}$  i tlenie  $^{17}\text{O}$  wybrano monokryształy dwóch nadprzewodników domieszkowanych elektronowo:  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  w zakresie  $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$  oraz  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  dla  $x = 0$  i  $0.13$ . Wykazano, że domieszkowanie elektronami układów  $(\text{Pr},\text{Nd})(214)$  powoduje szybkie zmniejszanie się dziur na miedzi ( $n_d$ ), której towarzyszy niewielka zmiana dziur na tlenie ( $2n_p$ ). Analiza wyników uzyskanych w tej pracy w połączeniu z analizą danych literaturowych dotyczących nadprzewodników domieszkowanych dziurowo pozwoliła skonkludować, że aby uzyskać wyższe temperatury krytyczne, należy zwiększyć obsadzenie dziur na tlenie ( $2n_p$ ) w płaszczyźnie  $\text{CuO}_2$  kosztem dziur na miedzi ( $n_d$ ).

4. W pracy O6 Habilitant przedstawia odkryte ok. dziesięć lat temu tzw. pniktydki. Są to nadprzewodniki typu  $\text{LaOAB}$ , gdzie  $\text{A}=\text{Fe}, \text{Ni}$ ,  $\text{B}=\text{As}, \text{P}$ , a w miejsce La można podstawić inne ziemie rzadkie; natomiast jony tlenu podstawiane są często jonami fluoru. Temperatury krytyczne tych związków osiągają maksymalne wartości rzędu  $55\text{K}$ . Mają one budowę warstwową: są to płaszczyzny Fe-As, w których realizowany jest stan nadprzewodzący oraz płaszczyzny La-O, które pełnią funkcję rezerwuaru ładunku. Materiały te charakteryzują się wysokimi prądami krytycznymi i niską anizotropią.

W ramach pracy O6 wykonano pomiary NMR dla  $^{75}\text{As}$  o domieszkowaniu większym od optymalnego („overdoped”) w układzie  $\text{CeFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$  o temperaturze krytycznej  $T_{c,\text{onset}}=42\text{ K}$  i szerokości przejścia ok.  $7\text{ K}$  (Autor w Autoreferacie podaje jej wartość jako  $T_c=20\text{ K}$ ?). Analiza widm NMR-owskich pokazuje dwie możliwe interpretacje: pierwsze wyjaśnienie zakłada separację fazową na dwa rodzaje obszarów, w których są obecne różne koncentracje domieszki fluoru. W drugiej interpretacji zakłada się skorelowane fluktuacje gęstości ładunkowej i spinowej. Fluktuacje gęstości ładunkowej dają różne wartości rozszczepienia kwadrupolowego, a fluktuacje gęstości spinowej odpowiedzialne są zarówno za różne przesunięcia spinowe, jak również za ich odmienne zależności temperaturowe. Przedstawiona interpretacja potwierdza elektronowe przewodnictwo pniktydków i jest zgodna z wcześniejszymi publikacjami, w których wykazano, że w związkach na bazie żelaza nadprzewodnictwo jest związane z fluktuacjami i przez to jego natura może mieć charakter niekonwencjonalny (podobny do miedziowców). W pewnym uproszczeniu koncepcja parowania elektronów w tym przypadku jest następująca: spiny elektronowe pełnią podobną rolę jak drgania sieci, czyli spin elektronu może wzbudzić sąsiednie spiny w taki sposób, że efektywnie spowoduje przyciąganie drugiego elektronu. Mechanizm fononowy w tej grupie związków jest przez wielu autorów zdecydowanie wykluczany.

5. Pewnego rodzaju podsumowanie badań nadprzewodników wykonanych przez Habilitanta wraz z analizą wyników prezentowanych w literaturze zaprezentowano w pracy O2. Zaprezentowano tam diagram fazowy bazujący generalnie na badaniach NMR w miedziowcach. Niemniej wydaje się, że pomysł Autora o diagramie fazowym  $T_c(n)$  był inspirowany diagramem Uemury. Zasadnicza konkluzja tej pracy jest następująca: aby otrzymać potencjalnie najwyższe temperatury krytyczne, należy zsyntetyzować związek bazowy o jak największej liczbie dziur na tlenie w płaszczyźnie  $\text{CuO}_2$ . Wówczas domieszkowane dziury muszą się lokować głównie w tlenie płaszczyznowym. W zbiorze analizowanych miedziowców nie uwzględniono dwóch bodaj najważniejszych: nadprzewodnika bizmutowego w układzie (2223) o wąskim przejściu (ok.  $1\text{ K}$ ) i temperaturze krytycznej  $T_c=110\text{ K}$  oraz talowego w układzie (1223) i temperaturze krytycznej  $T_c=122\text{ K}$ . Układ ten ma co prawda nieco niższą temperaturę krytyczną od związku (2223) o  $T_c=125\text{ K}$ , ale jego preparatyka jest mniej podatna na dynamikę procesów termicznych, co skutkuje zawartością oczekiwanej fazy na poziomie 95% lub wyższym.

6. W pracach O7 i O8 Habilitant przedstawia badania perowskitów manganowych z wykorzystaniem techniki NMR i promieniowania synchrotronowego. Manganity to bardzo różnorodne i ciekawe związki typu  $(\text{R}, \text{A})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  (notacja Ruddlesdena-Poppera), gdzie  $n$

jest liczbą płaszczyzn oktaedrów manganowo-tlenowych, A - to dwuwartościowe metale alkaiczne a R - to trójwartościowe metale ziem rzadkich. W pewnych manganitach obserwuje się zjawisko kolosalnego magnetooporu (ang. CMR), co jest bardzo interesujące jako zjawisko fizyczne i ma istotne znaczenie aplikacyjne.

W powyższych pracach badano manganity:  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  oraz dwuwarstwowy  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  dla  $x = 0.5, 0.62, 0.68, 0.75, 0.8$ , oraz 1. Manganit samarowy ma temperaturę Curie  $T_c=125$  K, poniżej której jest ferromagnetycznym metalem (FMM), a powyżej - uporządkowanym ładunkowo izolatorem. Przeprowadzone badania wykazały, że stan metaliczny w manganicie samarowym może być indukowany za pomocą przyłożonego pola magnetycznego oraz wyjaśniły efekt kolosalnego magnetooporu na poziomie mikroskopowym.

Dla dwuwarstwowego manganitu  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  wykonane badania wskazują na istnienie ścisłej zależności pomiędzy średnią odległością  $\langle d_{\text{Mn-O}} \rangle$  a ładunkiem zlokalizowanym na Mn, która musi być spełniona, aby struktury były stabilne. Wykazano dlaczego związki z dwuwarstwowej rodziny  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  nie tworzą się w całym zakresie domieszkowania  $x$ . Wyjaśniono, że podobna analiza może być stosowana do innych tlenków metali przejściowych, aby pomóc w przewidywaniu stabilności ich struktur w funkcji domieszkowania chemicznego czy ciśnienia.

Dr inż. Damian Rybicki jest współautorem dwudziestu dziewięciu prac opublikowanych w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Jest autorem lub współautorem czterdziestu sześciu wystąpień konferencyjnych i seminaryjnych, zarówno w formie ustnej jak i plakatów naukowych, w tym dwa wystąpienia to wykłady zaproszone.

Dorobek naukowy dr. inż. Damiana Rybickiego jest znaczący i pomimo zaangażowania w przedstawione badania dużej grupy badaczy, udział Habilitanta (wg oświadczeń autorów) jest dominujący.

Dr inż. Damian Rybicki brał udział jako wykonawca w grantach finansowanych przez NCN oraz w grantach międzynarodowych. Odbył siedmioletni staż naukowy na Uniwersytecie w Lipsku oraz krótkotrwałe staże naukowe w Nowej Zelandii, Czechach i Szkocji.

Dorobek dydaktyczny obejmuje prowadzenie ćwiczeń rachunkowych i laboratoryjnych na Uniwersytecie w Lipsku oraz na Akademii Górniczo-Hutniczej – ćwiczenia na Laboratorium Fizyki Ciała Stałego w języku polskim oraz angielskim (dla studentów z programu Erasmus, dla których opracował angielskojęzyczne instrukcje do wykonywania ćwiczeń), ćwiczenia rachunkowe z fizyki oraz zajęcia na Laboratorium NMR.

Jest promotorem pomocniczym doktoranta mgr. inż. Tomasza Strączka (temat pracy "Structural, magnetic and relaxational properties of Surface modified maghemite nanoparticles").

Od roku 2014 dr inż. Damian Rybicki jest opiekunem Laboratorium Fizyki Fazy Skondensowanej i Nowoczesnych Metod Pomiarowych.

Biorąc pod uwagę całokształt dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego, a w szczególności rozprawę habilitacyjną uważam, że spełniają one w pełni wymagania ustawowe do nadania dr. inż. Damianowi Rybickiemu stopnia doktora habilitowanego w zakresie nauk fizycznych.

Wnoszę więc o przyjęcie recenzowanej rozprawy habilitacyjnej i dopuszczenie dr inż. Damiana Rybickiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

*Wiesław Marek Woch*

Kraków 17 XII 2018