



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

Prof. dr hab. inż. Tomasz Klimczuk

Gdańsk, 11.05.2024

**Ocena rozprawy doktorskiej pana mgr. Piotra Soboty przygotowanej
w Zakładzie Fizyki Jądrowej i Dielektryków,
Wydziału Fizyki i Astronomii, Uniwersytetu Wrocławskiego**

Poniższa ocena została przygotowana na podstawie przesłanej rozprawy doktorskiej pana Piotra Soboty, pt. *Nadprzewodnictwo w nowych stopach o wysokiej entropii*.

Rozprawa doktorska pana Piotra Soboty zawiera dane eksperymentalne – synteza, badania strukturalne i pomiary właściwości fizycznych, wraz z ich analizą – stopów o wysokiej entropii (HEA). Pracę przygotowano pod kierunkiem dr. hab. Rafała Idczaka (prof. UW) i prof. dr. hab. Adama Pikula (INTiBS PAN). Znaczna część rozprawy doktorskiej została opublikowana w czterech artykułach. Najważniejsze wyniki ukazały się w dwóch pracach, w dobrych periodykach (Physical Review B i Scientific Reports) i – co należy podkreślić – w obu przypadkach doktorant jest pierwszym autorem.

Rozprawa składa się z siedmiu rozdziałów, które omówię kolejno, zwracając uwagę zarówno na pozytywne, jak i negatywne aspekty przygotowanej dysertacji.

W rozdziale 1 autor przedstawia pojęcie stopów o wysokiej entropii (HEA), wprowadza ich podział i omawia zjawisko nadprzewodnictwa w HEA. Rozdział ten z pewnością mógłby być przydatny jako pewnego rodzaju wprowadzenie do materiałów HEA. Szczególnie wartościowa jest klasyfikacja materiałów HEA w 6 grupach i szkoda, że autor nie podał w każdej z nich przykładów konkretnych materiałów. Niestety, rozdział ten nie jest wolny od błędów i uproszczeń. Dla przykładu – rysunek 1(b) z publikacji [1] pokazuje komórkę elementarną i sugeruje, że stopy HEA występują w strukturach trójskośnych. Na stronie 7 doktorant porównuje zmianę entropii mieszania ze zmianą entalpii mieszania. Problem w tym,

że są to różne wielkości fizyczne, których porównywanie nie ma sensu. Rysunek 1.2(b) pokazuje strukturę typu Cr_3Si (A15), natomiast w tekście struktura ta jest opisana jako MZr_2 , czyli występująca w strukturze typu CuAl_2 . W końcowej części podrozdziału 1.2 postawione są cele badawcze.

Metody syntezy i stosowane metody badawcze zostały omówione w rozdziale drugim. Doktorant podaje opis działania pieca łukowego. Na rysunku 2.1 jest przedstawiony schemat takiego pieca, przy czym zwracam uwagę, że elektroda wolframowa powinna być również chłodzona przepływającą wodą. W podrozdziale 2.2 znajduje się zdanie, o wyjaśnienie sensu którego poproszę doktoranta w trakcie publicznej obrony: „Technika ta pozwala też na stopowanie metali, w których występuje duża różnica w temperaturze topnienia i wrzenia przez którą połączenie takich metali w piecu byłoby niemożliwe”. Proszę również o podanie informacji, jaką metodą zostały przygotowywane kontakty, a także jaka była wielkość stosowanego prądu elektrycznego w trakcie pomiarów zależności oporności.

Rozdział 3 to opis układów HEA zawierających wyłącznie pierwiastki przejściowe (bloku d). Dane otrzymane dla stopu $(\text{NbTa})_{0.67}(\text{MoHfW})_{0.33}$ zostały opublikowane w Phys. Rev. B 106, 184512 (2022), przy czym autor w rozprawie dodatkowo porównuje wyniki otrzymane dla próbki as-cast z wynikami dla próbki po wygrzewaniu w temperaturze 1000°C (przez dwie godziny). Brak jest wyjaśnienia motywacji wyboru temperatury i tak krótkiego czasu procesu wygrzewania. Brak jest również informacji o sposobie, w jaki próbki były chłodzone po procesie, co dla materiałów HEA ma bardzo duże znaczenie. Ponieważ autor nie pokazuje pomiarów ciepła właściwego dla próbki po wygrzewaniu, nie widzę celowości uzupełnienia tego rozdziału o analizę wygrzanej próbki. W publikacji znajdują się ważne obliczenia termodynamiczne, które pozwalają na otrzymanie krytycznego pola termodynamicznego. Nie rozumiem, dlaczego obliczenia te nie zostały włączone do rozprawy.

W podrozdziałach 3.2 i 3.3 znajduje się opis $\text{Ti}_{0.5}(\text{ZrNbTaHf})_{0.5}$ i $\text{Ti}_{0.5}(\text{VNbTaHf})_{0.5}$. Wyniki w nich zawarte uważam za ciekawe ze względu na wysoką jakość próbek, na co wskazują ostre przejścia nadprzewodzące (w zerowym polu) widoczne w pomiarach ciepła właściwego. Autor zwraca uwagę na różnice oszacowanych stałych sieci krystalicznych obu układów, komentując „pomimo niewielkiej różnicy w składzie chemicznym”. Różnica składu chemicznego to zamiana Zr na mniejszy V, tym samym różnica wartości stałych sieci krystalicznej jest oczekiwana i świadczy o tym, że próbki zostały przygotowane w sposób właściwy. Zwracają uwagę duże dodatnie wartości $M(H)$ dla najniższych pól magnetycznych (pierwsze punkty) w temperaturach 2,5 K, 3,9 K i 4,6 K widoczne we wstawce rysunku 3.12b. Niestety,

podobnie jak w innych rozdziałach, autor nie oblicza wartości znormalizowanego skoku ciepła właściwego, co zostanie skomentowane we wnioskach końcowych.

Rozdział 4 przedstawia negatywne wyniki prób syntezy układów HEA z lantanowcami. Pomimo że próby skończyły się niepowodzeniem, autor umieszcza zestawienie składów nominalnych testowanych próbek. Uważam to za przydatne i warte podkreślenia. Doktorant próbuje też wyjaśnić mechanizm prowadzący do separacji faz w trakcie nieudanego procesu syntezy.

Rozdział 5 zawiera wyniki otrzymane dla HEA na bazie toru. W podrozdziale poświęconym syntezie (5.1.1) znajduję przydatne informacje dotyczące sposobu oczyszczania Th przed procesem topienia. Świadomość zanieczyszczenia tlenkiem toru i opisana metoda czyszczenia wskazują na dobre przygotowanie doktoranta do pracy laboratoryjnej. Badania dyfrakcyjne i badania SEM-EDXS natomiast pokazują, że doktorant nie przeprowadził syntezy jednego materiału HEA, a raczej dwóch związków: jeden o strukturze bcc i drugi o strukturze fcc, przy czym pierwszy nie zawiera lub zawiera niewielką ilość Th. Nie jest dla mnie zrozumiałe, dlaczego autor nie przygotował próbek o stechiometrii zbliżonej do składów określonych przez SEM-EDXS. Pomiary właściwości fizycznych, ewidentnie wieloskładnikowych próbek, są niecelowe. Nawet temperatura krytyczna nie może być w tym przypadku określona jednoznacznie: 8 K z pomiarów oporności, około 3 K z pomiaru ciepła właściwego i 5 K z pomiarów podatności magnetycznej. Diagram fazowy (rysunek 5.5) na stronie 64 zawiera punkty określone z pomiarów oporności i podatności magnetycznej. Brak jest wyjaśnienia, w jaki sposób i dlaczego doktorant zdecydował się na pokazanie $T_{c-onset}$. Zwracam uwagę, że wartość temperatury $T_{c-onset}$ z pomiarów podatności magnetycznej jest nie tylko trudna do określenia, ale również nie została w rozprawie w żaden sposób zdefiniowana.

Równie kontrowersyjny jest rozdział 6 opisujący materiały HEA otrzymane metodą stopowania mechanicznego. Opis dyfraktogramów w podrozdziale 6.1 i 6.2, zarówno pod rysunkiem jak i w tekście, jest lakoniczny, mylący i powinien być poprawiony przed wydrukowaniem rozprawy. Proszę o wyjaśnienie czy: dyfraktogramy przedstawiają dopasowanie dla struktury bcc (tak sugeruje opis rysunków w 6.1) i jaki ma cel zastosowanie tego samego koloru pionowych kresek oznaczających położenie faz użytych w modelach. Autor zaprzecza sobie, pisząc na stronie 70: „Węglik są homogeniczne, nie są widoczne wytrącenia żadnego z pierwiastków co jest zgodne z wynikami badań XRD”. Prawdą jest, że mapy EDXS przy zastosowanym powiększeniu nie wskazują na wytrącenia. Jednak autor w analizie XRD wprowadza

do modelu fazę dodatkową, a tym samym zakłada i potwierdza wielofazowość otrzymanego materiału.

Jako wartą zauważenia, pozytywną stronę analizy właściwości fizycznych, należy wskazać uwzględnienie w analizie ciepła właściwego wkładu pochodzącego od modelu Einsteina. Proszę o odpowiedź, dlaczego wkład Einsteina nie był uwzględniony w analizie innych materiałów HEA. Uważam, że zaproponowana metoda syntezy HEA poprzez stopowanie mechaniczne jest ciekawa, powinna zostać ulepszona (młyn w komorze rękawicowej) i szeroko promowana w literaturze.

W rozdziale 6.2. autor opisuje syntezę stopów HEA: $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{ZrHf})_{0,33}$ i $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{TiZrHf})_{0,33}$. Próbki okazały się być wielofazowe, a nawet proponowana jest ich amorficzność. W trakcie publicznej obrony proszę o przedstawienie części dyfraktogramów poniżej 20 stopni. Proszę również o wyjaśnienie, na czym doktorant opiera hipotezę amorficzności badanych próbek $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{ZrHf})_{0,33}$ i $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{TiZrHf})_{0,33}$. Podobnie jak w podrozdziale 6.1, także tutaj doktorant nie opisuje pionowych kresek (wszystkie w tym samym kolorze!) oznaczających położenie refleksów faz wprowadzonych w modelu. Odsyła do tekstu, który znajduje się tym razem *tylko* dwie strony wcześniej i jest... nieoczywisty. Na stronie 82 paragrafy drugi i trzeci zaczynają się dokładnie tak samo i można przypuszczać, że trzeci opisuje $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{TiZrHf})_{0,33}$, a nie $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{ZrHf})_{0,33}$. Pomiary właściwości fizycznych próbek wskazują na słaby sygnał nadprzewodzący, dlatego nie rozumiem celowości pomiarów PALS.

Komentarze ogólne:


1. Rozprawa doktorska jest trudna do czytania między innymi ze względu na to, że rysunki, do których doktorant odnosi się w tekście, znajdują się w skrajnym przypadku siedem stron dalej. Zastosowanie druku dwustronnego, mniejszej interlinii i czcionki, sprawiłoby, że praca byłaby bardziej *przyjazna* dla czytelnika, a tym samym dla recenzenta.
2. Recenzent nie znalazł informacji o dostawcy i czystości użytych metali. Biorąc pod uwagę przedstawione wyniki, a także często stawiana hipoteza o możliwych fazach obcych, podanie informacji nt. użytych metali jest nie tylko ważne, ale wręcz konieczne.
3. W jaki sposób oceniony został współczynnik naprężeń, którego wartości pojawiają się w rozdziale opisującym HEA z węglnikami i dlaczego podobnej analizy nie przeprowadzono dla innych materiałów?

4. Autor nie wyjaśnia, w jaki sposób szacuje współczynnik demagnetyzacji (odmagnesowania) – D. Podany, dla niektórych próbek, współczynnik D nie jest następnie uwzględniany dla przeliczenia podatności magnetycznej – wartość $4\pi\chi_V$ powinna być przemnożona przez (1-D). Podobnie wartość dolnego pola krytycznego (H_{c1}) powinna uwzględnić współczynnik D, co w efekcie będzie prowadziło do większych wartości H_{c1} .
5. Proszę o wyjaśnienie, z jakiego powodu najniższe stosowane w trakcie pomiarów podatności magnetycznej pole magnetyczne wynosiło 5 mT (50 Oe)? W przypadku magnetometru SQUID jest to pole nawet 10-krotnie większe niż zwykle stosowane do pomiarów właściwości nadprzewodzących.
6. Zdaniem recenzenta, w większości przypadków otrzymane wartości γ są zaniżone. Niskotemperaturowy model Debye'a, nazywany czasem modelem T^3 , powinien być stosowany jedynie w niskich temperaturach, gdzie – jako standard – przyjęto temperatury $T < \Theta_D/50$. Dla materiałów HEA, w szczególności zawierających ciężkie metale, oczekiwana temperatura Debye'a jest raczej niska, dlatego funkcja dopasująca powinna zawierać dodatkowy człon, tj. δT^5 . W przypadku $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{MoHfW})_{0,33}$ doktorant analizuje dane między ~ 5 K i ~ 6 K, podczas gdy zewnętrzne pole magnetyczne powoduje przejście do stanu normalnego i ostatecznie proces udokładniania może i powinien być wykonany między 3,5 K a 6 K, jednak z uwzględnieniem dodatkowego czynnika δT^5 .
7. Znormalizowana wartość anomalii (skoku) ciepła właściwego w okolicy przejścia do stanu nadprzewodzącego jest ważnym parametrem, który pozwala na określenie T_c , a także potwierdza słuszność stosowania tzw. odwróconego wzoru McMillana. Ten ostatni powinien być stosowany jedynie dla nadprzewodników słabo i ewentualnie (ostrożnie) dla *średnio* sprzężonych. Dla nadprzewodników silnie sprzężonych wzór McMillana nie ma zastosowania i w takim przypadku należy stosować formalizm wprowadzony przez Allena i Dynesa. Dla żadnego z analizowanych materiałów znormalizowany skok ciepła właściwego nie został określony i nie był dyskutowany. Wyraźny skok ciepła właściwego, w oczekiwanej na podstawie innych technik pomiarowych temperaturze, jest obserwowany dla próbek $\text{Ti}_{0,5}(\text{ZrNbTaHf})_{0,5}$ i $\text{Ti}_{0,5}(\text{VNbTaHf})_{0,5}$. Dla przykładu szacunkowa wartość $\Delta C_p/\gamma T_c$ dla $\text{Ti}_{0,5}(\text{VNbTaHf})_{0,5}$ wynosi około 2. Tym samym znacznie przewyższa wartość oczekiwaną na podstawie BCS dla słabo związanych nadprzewodników (1.43) i sugeruje możliwość występowania silnego sprzężenia elektron – fonon.

Podsumowując, cele pracy podane na stronie 11, zostały w większości spełnione. Doktorant otrzymał i zbadał stopy HEA będące połączeniem typu A i B. Przeprowadził udaną syntezę czystych stopów HEA na bazie Ti i ta część rozprawy jest – moim zdaniem – najbardziej wartościowa. Cel trzeci, weryfikacja możliwości uzyskania HEA na bazie toru, należy również uznać za osiągnięty. Doktorant hipotezę zweryfikował, jednak nie otrzymał materiału, który można uznać za czysty chemicznie i nadający się do określenia właściwości fizycznych. Doktorant pokazał, że HEA z lantanowcami – przy zastosowaniu metody topienia łukowego – nie są możliwe do uzyskania (cel czwarty). Cel piąty to porównanie właściwości nadprzewodzących HEA otrzymanych metodami topienia w łuku elektrycznym i metodami metalurgii proszkowej. W tym przypadku zostały uzyskane materiały HEA na bazie węgla, o czym świadczy występowanie głównej fazy w formie fcc. Od strony chemii wynik ten należy uznać za ważny i ciekawy. Materiały charakteryzowały się niską czystością, pomimo to jakościowy wniosek – brak objętościowego nadprzewodnictwa – jest w pełni uzasadniony. Ostatni cel – zbadanie wpływu obecności wakansów na właściwości nadprzewodzące, był realizowany jedynie dla pierwszego z materiałów HEA. Wyniki otrzymane metodą PALS wskazują na obniżenie koncentracji wakansów, co najpewniej wpływa na obniżenie wartości górnego pola krytycznego. Nie jest jasne, dlaczego zaobserwowano również obniżenie temperatury krytycznej.

Za mocne strony pracy należy uznać: udaną syntezę i zbadanie stopów HEA zawierających Ti: $Ti_{0,5}(ZrNbTaHf)_{0,5}$ i $Ti_{0,5}(VNbTaHf)_{0,5}$ i opis nieudanych prób syntezy HEA na bazie lantanowców. Za nowatorskie uważam zastosowanie metody PALS do określenia zawartości wakansów w HEA, a także syntezę HEA metodą metalurgii proszkowej. Słabymi stronami pracy są jej układ edytorski komentowany wyżej, błędy merytoryczne, stylistyczne, interpunkcyjne. Analiza właściwości fizycznych, w niektórych przypadkach, została przeprowadzona na danych otrzymanych dla próbek o wątpliwej jakości.

Wnioskuje o dopuszczenie mgr. Piotra Soboty do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


prof. Tomasz Klimczuk

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Politechnika Gdańska