



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

AGH

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

KATEDRA FIZYKI MATERII SKONDENSOWANEJ

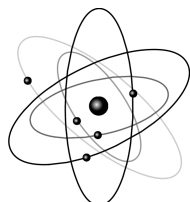
Kraków, dn. 08.05.2024

dr hab. inż. Bartłomiej Wiendlocha, prof. AGH
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie

Recenzja rozprawy doktorskiej pt. "Nadprzewodnictwo w nowych stopach o wysokiej entropii" autorstwa mgr Piotra Soboty.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska pt. "*Nadprzewodnictwo w nowych stopach o wysokiej entropii*" autorstwa Pana mgr Piotra Soboty została wykonana pod kierunkiem dr hab. Rafała Idczaka, prof. UW r oraz prof. dr. hab. Adama Pikula w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Wrocławskiego. Praca napisana jest w języku polskim i liczy 107 stron. Tematem przewodnim pracy są doświadczalne badania nad syntezą i właściwościami nadprzewodzącymi stopów o wysokiej entropii, w skrócie oznaczanymi jako HEA od angielskiej nazwy *high entropy alloys*. Jest to aktualny i ciekawy temat badawczy. Rozprawa ma tradycyjny układ monografii, podzielonej na 6 rozdziałów, podsumowanie i bibliografię.

W rozdziale 1 Autor bardzo krótko wprowadza w tematykę stopów o wysokiej entropii i nadprzewodnictwa w tej rodzinie związków. Wyróżnia 4 grupy nadprzewodzących HEA, różnicując je ze względu na skład i budowę komórki elementarnej. Nazywa je typami A, B, C i D, niestety nie podaje przykładów jakie konkretnie stopy zalicza do tych grup. We wprowadzeniu brakuje mi informacji na temat mechanizmu nadprzewodnictwa w znanych HEA i przeglądu na ile nadprzewodnictwo to wykazuje konwencjonalny, BCS-owski charakter i czy w znanych, nadprzewodzących HEA widoczny jest wpływ głównej cechy tych związków - nieporządku - na ich własności nadprzewodzące. Autor na stronie 9 pisze, że "*Na podstawie badań tych nowych stopów [23, 24, 25, 26] można wysnuć wniosek, że nadprzewodnictwo w HEA różni się wyraźnie od konwencjonalnego nadprzewodnictwa obserwowanego w czystych metalach, prostych stopach i układach amorficznych, oraz od wysokotemperaturowego nadprzewodnictwa w ceramikach opartych o tlenek miedzi lub arsenek żelaza*". To dość odważne stwierdzenie nie jest poparte żadnym przykładem pokazującym "wyraźną różnicę" w nadprzewodnictwie pomiędzy HEA a wymienionymi związkami (w stylu różnic w temperaturowych zależnościach parametrów termodynamicznych nadprzewodnika HEA w



Akademia Górniczo-Hutnicza | Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Katedra Fizyki Materii Skondensowanej

al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
tel. +48 12 617 29 53, fax +48 12 634 00 10
e-mail: sekretariat@fis.agh.edu.pl , www.fis.agh.edu.pl/

stosunku do "konwencjonalnych" materiałów). Prosiłbym Autora o rozwinięcie tej myśli podczas obrony.

Na koniec rozdziału 1 Autor określa sześć zagadnień badawczych, które poruszone będą w dalszej części rozprawy. Są to:

1. *Otrzymanie i zbadanie właściwości nadprzewodzącego nowego stopu HEA będącego połączeniem stopów typu A i B.*
2. *Zbadanie możliwości otrzymania opartych o tytan nowych nadprzewodzących stopów HEA o wysokich parametrach krytycznych.*
3. *Weryfikacja czy możliwe jest otrzymanie nadprzewodzącego stopu o wysokiej entropii zawierającego tor.*
4. *Sprawdzenie czy możliwe jest otrzymanie nadprzewodzącego stopu o wysokiej entropii zawierającego lantanowiec.*
5. *Określenie jakie właściwości nadprzewodzące w porównaniu do stopów otrzymanych metodami wysokotemperaturowymi mają stopy HEA otrzymane metodami metalurgii proszkowej.*
6. *Zbadanie jaki jest wpływ obecności wakansów na właściwości nadprzewodzące stopów HEA.*

Autor koncentruje się zatem głównie na możliwości syntezy nowych związków typu HEA. Ostatnie z zagadnień, bardzo ciekawe i dotyczące zbadania wpływu obecności wakansów na nadprzewodnictwo HEA, jest sformułowane bardzo ogólnie i z pewnością temat ten wykracza poza to co Autor przedstawił w rozprawie.

W rozdziale 2 Autor podaje podstawowe informacje na temat stosowanych metod wytwarzania próbek (stapianie w łuku oraz stopowanie mechaniczne), oraz metod badawczych: dyfraktometrii rentgenowskiej, skaningowej mikroskopii elektronowej, magnetometrii, metody pomiaru ciepła właściwego i oporności oraz spektroskopii czasów życia pozytonów. W rozdziale tym natrafiłem na jedno niefortunne stwierdzenie (str. 19): "Dwie wewnętrzne elektrody służą do pomiaru spadku napięcia prądu płynącego przez próbkę (...)". Nie istnieje pojęcie "spadku napięcia prądu".

Rozdziały 3-6 są zasadniczą częścią rozprawy doktorskiej, przedstawiającą rezultaty prowadzonych przez Autora prac badawczych. W rozdziale 3 opisane są wyniki uzyskane dla stopów składających się z pierwiastków bloku *d* układu okresowego: $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{MoHfW})_{0,33}$ oraz 2 stopów na bazie tytanu, $\text{Ti}_{0,5}(\text{ZrNbTaHf})_{0,5}$ i $\text{Ti}_{0,5}(\text{VNbTaHf})_{0,5}$. Wszystkie 3 materiały były badane po raz pierwszy, w szczególności pierwszy z nich może być określony mianem nowo odkrytego nadprzewodnika typu HEA, ponieważ różni się pierwiastkami składowymi od wcześniej znanych układów. Wyniki dla układu $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{MoHfW})_{0,33}$ opublikowano w dwóch artykułach, w *Physical Review B* i *Metals*. W pracy z PRB Pan Piotr Sobota jest pierwszym autorem. Świadczy to o atrakcyjności i aktualności tematyki badawczej, docenieniu wyników przez środowisko naukowe i znaczącej roli Autora rozprawy w tych badaniach.

Dla otrzymanych próbek Autor przeprowadza pomiary struktury i morfologii metodami XRD i SEM oraz pomiary właściwości fizycznych w funkcji pola magnetycznego i temperatury: podatności magnetycznej, namagnesowania, oporności i ciepła właściwego. Jest to dobrze dobrany zestaw standardowych metod pomiarowych, pozwalających na określenie podstawowych właściwości nadprzewodzących materiału. Ponadto, Autor korzysta ze spektroskopii pozytonów PALS celem określenia zmian w koncentracji wakansji w materiale, wywołanych wygrzewaniem. Jest to mniej rozpowszechniona technika badawcza i jej zastosowanie ciekawie wzbogaca uzyskane wyniki.

Zgodnie z zaprezentowanymi w pracy wynikami, $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{MoHfW})_{0,33}$ okazał się być nadprzewodnikiem II rodzaju z temperaturą krytyczną T_c około 4.3 K (4.0 K po wygrzaniu). Przy pomocy teorii Ginzburga-Landaua określone zostały podstawowe parametry nadprzewodnika, takie jak pola krytyczne, długość koherencji i głębokość wnikania pola. Oszacowano stałą sprzężenia elektron-fonon $\lambda \approx 0.63$. Rozmycie skoku ciepła właściwego sugeruje niejednorodność badanej próbki i stwarza problem z wyciągnięciem wniosków na podstawie przebiegu krzywej $C_p(T)$. Autor podjął tu próbę dopasowania BCS-owskiej zależności typu eksponenty i na tej podstawie uzyskał wartość stosunku $2\Delta/k_B T_c \approx 2.4$. W układach izotropowych o słabym sprzężeniu elektron-fonon, opisywanych modelem BCS, wartość parametru $2\Delta/k_B T_c$ jest równa 3.53 (Autor w błędnie w dalszej części pracy pisze, że wynosi ona 3.64). Ze względu na rozmycie krzywej $C_p(T)$ trudno tutaj rozstrzygnąć skąd ta rozbieżność i czy świadczy o anizotropowym bądź wieloprzewodowym charakterze nadprzewodnictwa. Należy również zwrócić uwagę na problem z określeniem T_c w pomiarze ciepła właściwego. Autor nie wspomina o próbach zastosowania standardowo używanej konstrukcji równej entropii dla krzywej C_p/T w funkcji T i nie próbował wyznaczyć wartości charakterystycznego stosunku $\Delta C/\gamma T_c$ - dlaczego?

Na rysunku 3.8 w pomiarach oporności brak jest punktów pomiarowych w szerokim zakresie temperatury wokół 200 K - jaka jest tego przyczyna?

Ciekawym aspektem prowadzonych w tym rozdziale badań była próba określenia wpływu wakansji na nadprzewodnictwo $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{MoHfW})_{0,33}$. Zagadnienie to, wg. deklaracji Autora z rozdziału 1, miało być jednym z głównych zagadnień badawczych tej rozprawy. Niestety nie poświęcono mu odpowiednio dużo uwagi, bądź z innych (nie wspomnianych w rozprawie) przyczyn badań tych nie kontynuowano. Przeprowadzona analiza opiera się na pomiarach próbki po jednym, dwugodzinnym cyklu wygrzewania w temperaturze 1273 K, po którym zaobserwowano spadek T_c . Wynik ten skorelowano z obserwacją spektroskopii PALS na podstawie której stwierdzono obniżenie koncentracji wakansji w próbce. Na stronie 22 Autor pisze: *"Niemniej jednak wartość czasu życia 177(2) ps świadczy o tym, że koncentracja defektów jest wciąż względnie duża. Spowodowane jest to najpewniej niedostatecznie wysoką temperaturą wygrzewania, bądź zbyt krótkim czasem obróbki termicznej."* Dlaczego zatem nie prowadzono dalszych cykli wygrzewania próbek? Ponadto, dlaczego nie wykonano pomiarów ciepła właściwego dla wygrzanej próbki? Pozwoliłyby to zweryfikować hipotezę na temat przyczyn rozmycia skoku ciepła właściwego oraz określić wpływ wygrzewania na współczynnik Sommerfelda. To byłoby bardzo cenną wskazówką czy obniżenie koncentracji

wakansji prowadzi do wzrostu czy spadku gęstości stanów na poziomie Fermiego w tym materiale. Patrząc na wyniki obliczeń struktury elektronowej w publikacji z Phys. Rev. B [referencja 37], zakładając że wakansje zachowują się konwencjonalnie tzn. obniżenie ich koncentracji spowoduje przesunięcie poziomu Fermiego w stronę wyższych energii, spodziewać się można obniżenia gęstości stanów przy E_F , co sprzyja obniżaniu stałej sprzężenia elektron-fonon i T_c , zgodnie z rezultatami uzyskanymi przez Autora. Niestety ani tutaj ani w dalszej części pracy Autor nie przywołuje wyników obliczeń struktury elektronowej, które znajdują się we wspólnych publikacjach [28, 37] i mogłyby zostać tutaj wykorzystane do pogłębienia analizy własności fizycznych badanych stopów. Ponadto, nie skomentowano drugiego ciekawego wyniku, ogromnej zmiany oporności resztkowej stopu po wygrzaniu. Zgodnie z rysunkami 3.8 i 3.9 oporność resztkowa (tuż przed przejściem w stan nadprzewodzący) wynosi prawie 100 ($\mu\Omega$ cm) dla próbki po syntezie i około 27 ($\mu\Omega$ cm) po wygrzaniu. Potwierdza to wyraźnie spadek koncentracji defektów w próbce.

Nasunęło mi się również pytanie odnośnie rysunku 3.1. Pik XRD dla ~ 26 stopni, który przypisano grafitowej podstawce, jest wyraźnie mniejszy na rysunku (b), czy wynika to ze zmiany skali i wzrostu intensywności głównych refleksów?

W dalszej części rozprawy Autor stosuje ten sam zestaw technik pomiarowych i analizy wyników, opisując podstawowe parametry struktury badanych stopów oraz wyznaczając wartości parametrów opisujących stan nadprzewodzący.

W drugiej części rozdziału 3 zaprezentowano wyniki pomiarów dla stopów bogatych w tytan: $Ti_{0.5}(ZrNbTaHf)_{0.5}$ i $Ti_{0.5}(VNbTaHf)_{0.5}$. Oba mają zbliżone temperatury krytyczne (około 6 K) i wysokie magnetyczne pola krytyczne $H_{c2} \sim 13$ T, do analizy których zastosowano metodę WHH. Stopy te mają znacznie ostrzejsze przejście w stan nadprzewodzący w pomiarach ciepła właściwego w porównaniu do stopu z molibdenem i wolframem. Autor komentuje to jako "*świadczące o mniejszym nieporządku w badanej strukturze*" (str. 39). Oba układy to pięciokładnikowe nieuporządkowane stopy, więc należy się raczej spodziewać większej jednorodności próbki a nie mniejszego nieporządku w skali atomowej. Co ciekawe, oporność resztkowa tych stopów jest na podobnym poziomie około 100 $\mu\Omega$ cm, jak w niewygrzanym stopie z Mo i W, co nie przekłada się na podobne problemy z ostrością przejścia w stan nadprzewodzący w pomiarach C_p . Jest to dość intrygujący problem, który nie został skomentowany przy analizie uzyskanych wyników. Na stronach 39 i 46, przy analizie szerokości przerwy nadprzewodzącej na podstawie zależności temperaturowej ciepła właściwego, Autor konsekwentnie myli się w BCS-owskiej wartości parametru $2\Delta/k_B T_c$ (3.64 zamiast 3.53). Wartości określone dla obu badanych stopów są nieznacznie większe od 3.53 i wynoszą 3.75 i 3.61, więc są dość typowe. Mimo ostrzejszego przejścia w ciepłe właściwym tutaj Autor również nie wyznacza wielkości zredukowanego skoku ciepła, $\Delta C/\gamma T_c$. Stosunek ten, równy 1.43 w reżimie słabego sprzężenia modelu BCS, jest jednym z wyznaczników siły sprzężenia elektron-fonon, ponieważ rośnie dla dużych wartości λ . Z drugiej strony, jego obniżenie może świadczyć o silnym wpływie nieporządku na nadprzewodnictwo w badanym materiale. Dlatego warto spróbować wyznaczyć ten stosunek i przedyskutować to podczas obrony rozprawy.

W rozdziale 4 Autor opisuje próby syntezy stopów wysokoentropowych zawierających lantanowce. Podjęto próbę otrzymania 11 stopów, niestety bez powodzenia. Autor w przekonujący sposób tłumaczy dlaczego nie udało się uzyskać tych stopów przy pomocy techniki topienia w łuku. Doceniam podjęte przez Autora wysiłki, a wnioski wyciągnięte z tych prac są wartościowe i pokazują konieczność użycia innych technik w przyszłych badaniach.

Rozdział 5 dotyczy syntezy i właściwości nadprzewodzących stopu $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{MoWTh})_{0,33}$ czyli układu na bazie materiału badanego w rozdziale 3, w którym hafn podstawiono izoelektronowym torem. Wyniki tego rozdziału opublikowano w Scientific Reports, Pan Piotr Sobota był pierwszym autorem publikacji. Uzyskany stop jest drugim opisanym w literaturze stopem wysokoentropowym zawierającym aktywniec. Próbki tego materiału okazały się dość niejednorodne, niemniej udało się określić budowę i własności głównych faz. Jako fazę większościową zidentyfikowano strukturę bcc, która nadprzewodzi z Tc w okolicach 5 K, niestety trudną do precyzyjnego określenia, ze względu na różne sygnały z różnych metod i możliwe współistnienie dwóch faz nadprzewodzących. Dla tego materiału nie przeprowadzono próby dopasowania ciepła elektronowego do zależności eksponencjalnej, celem określenia szerokości przerwy nadprzewodzącej - dlaczego? Chcąc oszacować wartość stałej sprzężenia λ Autor dość arbitralnie wybrał $T_c = 5.6$ K. W pomiarach ciepła właściwego Tc wydaje się być niższa, skok pojawia się w okolicach 3 K, z kolei w pomiarach oporności Tc sięga 7 K. Właściwsze wydaje się tu podanie pewnego zakresu spodziewanych wartości λ .

W motywacji do podjęcia badań nad układem zawierającym Th w rozdziale 1 Autor wspomniał że *"Mało zbadaną grupą nadprzewodzących stopów HEA są układy zawierające pierwiastki f elektronowe."* Niestety w części poświęconej $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{MoWTh})_{0,33}$ nie wspomniał nic o możliwej roli elektronów f w kształtowaniu własności nadprzewodzących tego stopu. Poprosiłbym o komentarz, w szczególności w świetle wyników obliczeń struktury elektronowej zawartych w publikacji na temat tego związku.

W rozdziale 6 zaprezentowane są rezultaty badań nad możliwościami syntezy stopów wysokoentropowych metodą stopowania mechanicznego poprzez mielenie substratów w młynie kulowym. Przy zastosowaniu mielenia w obecności toluenu Autorowi udało się uzyskać węgliki typu HEA, $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{TiZrHf})_{0,33}\text{C}$ i $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{MoHfW})_{0,33}\text{C}$, o strukturze fcc, które następnie wygrzewał w celu poprawy krystaliczności materiałów. Nie podana została budowa komórki elementarnej tych węglików (pozycje atomowe), z treści dalszej części rozdziału można wywnioskować że to struktura typu NaCl, z jedną pozycją uporządkowaną, obsadzaną przez węgiel, a drugą nieuporządkowaną, obsadzaną przez metale typu d. Czy tak było w rzeczywistości?

Węgliki okazały się nie być nadprzewodnikami, mimo że nadprzewodnictwo wykazują węgliki niobu czy tantal. Ciekawy jestem czy Autor ma jakąś hipotezę dlaczego tak jest. Dość intrygujące wyniki Autor uzyskał tutaj z analizy ciepła właściwego w szerokim zakresie temperatur. Dopasowując mieszany model Debye'a i Einsteina uzyskano temperatury Debye'a i Einsteina $\Theta_D = 1024$ K i $\Theta_E = 204$ K, podobne wartości dla drugiego węglika. Spodziewałbym się odwrotnej kolejności, z $\Theta_D < \Theta_E$. Czy nie ma tu pomyłki? Jeśli nie, oznaczałoby to, że widmo fononowe tych materiałów jest dość specyficzne, ponieważ gałęzie optyczne (za które w NbC

czy TaC odpowiadają wysokoczęstościowe drgania atomów węgla, które są oddzielone przerwą od akustycznej części widma, zdominowanej drganiami ciężkiego metalu) mają częstotliwości bardzo niskie, niższe niż maksymalne częstotliwości gałęzi akustycznych (które są rzędu $k_B\Theta_D/\hbar$). Szkoda że autor nie przytacza tu wyników pomiarów bądź obliczeń fononowych dla znanych materiałów TaC czy NbC, można by skonfrontować je z rezultatami uzyskanymi dla węglików typu HEA.

Wyniki uzyskane w tej części rozdziału 6 opublikowano w Metallurgical And Materials Transactions A.

W końcowej części rozdziału 6 Autor prezentuje możliwość syntezy amorficznych stopów wysokoentropowych przy zastosowaniu techniki mielenia w młynie kulowym. Uzyskuje $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{ZrHf})_{0,33}$ i $(\text{NbTa})_{0,67}(\text{TiZrHf})_{0,33}$, które w stanie amorficznym nie są nadprzewodnikami w temperaturach powyżej 2K. Po wygrzaniu i krystalizacji uzyskano materiały nadprzewodzące o nieco obniżonych wartościach T_c w stosunku do próbek uzyskiwanych w stapianiu łukowym, co Autor tłumaczy różną stechiometrią próbek. Wyniki te otwierają dość ciekawy obszar badań, którego tutaj nie rozwinięto. Wydaje się, że stopniem krystalizacji/amorficzności próbek będzie można sterować dobierając czas wygrzewania, więc ciekawy byłbym jak zmieniać się będzie T_c układu w funkcji czasu wygrzewania, poczynając od znacząco krótszych czasów niż 24 h, które Autor zastosował w swoich badaniach. Stwarza to atrakcyjne (w mojej opinii) perspektywy dalszych badań nad tymi układami i zachęcałbym Autora do ich podjęcia w przyszłości.

Rozdział 7 zawiera podsumowanie najważniejszych wyników uzyskanych w rozprawie doktorskiej.

Podsumowując część merytoryczną rozprawy stwierdzam, że Pan Piotr Sobota uzyskał oryginalne i ciekawe wyniki badań nad syntezą, budową oraz własnościami nadprzewodzącymi serii stopów o wysokiej entropii. Niewątpliwie do najważniejszych wyników tej rozprawy zaliczyć należy zsyntezowanie nowych stopów zawierających molibden i wolfram oraz tor, jak i zaprezentowanie nowej metody syntezy stopów wysokoentropowych poprzez stopowanie mechaniczne. We właściwy sposób dobrał i zastosował eksperymentalne techniki badawcze nadprzewodnictwa. W niektórych miejscach analiza rezultatów mogła zostać poszerzona, niemniej prawidłowo określił główne parametry nadprzewodzące wytworzonych stopów. Zaprezentowane w rozprawie wyniki oraz metody syntezy stopów wysokoentropowych mogą stanowić punkt wyjścia do dalszych, ciekawych prac naukowych.

Od strony technicznej i językowej rozprawa prezentuje dobry poziom. Zawiera starannie wykonane i czytelne rysunki i tabele. Mankamentem jest nagminne używanie przez Autora słowa "ilość" w odniesieniu do rzeczowników policzalnych, np. "ilość obrotów", "ilość punktów", "ilość zliczeń", zamiast "liczba", np. "liczba zliczeń". Niewygodne przy czytaniu rozprawy okazało się rozmieszczenie rysunków, które często pojawiają się daleko od miejsca omawiania ich w tekście (kilka stron dalej). Znalazłem też kilka drobnych błędów typograficznych, nie mających wpływu na moje dobre wrażenie o należytej staranności w redakcji pracy.

Wyniki swoich badań, zrealizowanych przy przygotowaniu rozprawy doktorskiej, Autor prezentował na 3 konferencjach: dwóch międzynarodowych oraz jednej krajowej (Krajowa Konferencja Nadprzewodnictwa). Poza wspomnianymi już 4 publikacjami, bezpośrednio związanymi z materiałem rozprawy, Autor w dorobku posiada również publikacje i prezentacje konferencyjne z materiału spoza doktoratu, w sumie jest to 9 publikacji, co należy uznać za bardzo dobry dorobek na tym etapie kariery naukowej. Odbił szereg kilkumiesięcznych staży w zagranicznych jednostkach naukowych. Wielokrotnie był nagradzany stypendiami, w tym dwukrotnie stypendiami rządu francuskiego na odbycie staży naukowych i studiów we Francji, co również należy docenić i uznać za przejaw wyróżniającej się aktywności naukowej.

Podsumowując recenzję stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr Piotra Soboty stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Cele postawione w rozprawie, w szczególności dotyczące uzyskania nowych nadprzewodzących stopów wysokoentropowych oraz zastosowania metod stopowania mechanicznego do syntezy układów HEA zostały niewątpliwie osiągnięte. Rozprawa prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną doktoranta w dyscyplinie nauk fizycznych oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Z tego względu rekomenduję przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie Pana mgr Piotra Soboty do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

