

Prof. dr hab. Andrzej Wiśniewski

Instytut Fizyki PAN

**Ocena prac stanowiących jednotematyczny cykl publikacji będących podstawą postępowania habilitacyjnego oraz dorobku naukowego doktora Damiana Rybickiego**

Podstawą postępowania habilitacyjnego jest cykl ośmiu prac naukowych opublikowanych w latach 2009 – 2018 w następujących czasopismach:

- Nature Communications (1 praca), IF (Impact Factor) = 11.33
- Physical Review B (4 prace), IF = 3.72
- Journal of Physics: Condensed Matter (2 prace), IF = 2.21
- Journal of Superconductivity and Novel Magnetism (1 praca), IF = 0.91

Siedem prac zostało więc opublikowane w czasopismach o wysokiej/bardzo wysokiej międzynarodowej renomie. Jedna praca, z J. Supercond. Nov. Magn., to praca konferencyjna, prezentowana na International Conference on Controlling Phase Separation in Electronics Systems Location: Nafplion, Grecja, wrzesień 2008.- W pięciu publikacjach dr Rybicki jest pierwszym autorem, a w trzech drugim. Jednoznacznie wskazuje to na jego wiodący/bardzo istotny wkład w powstanie wszystkich publikacji. Szczególnie należy podkreślić to w przypadku pracy z Nature Communications, której istotą jest zauważenie przez dra Rybickiego uniwersalnej korelacji pomiędzy temperaturą przejścia do stanu nadprzewodzącego,  $T_c$ , a rozszczepieniem kwadrupolowym na miedzi oraz tlenie z płaszczyzny  $\text{CuO}_2$ . Kwestię tę omówię bardziej szczegółowo w dalszej części recenzji. Jeśli chodzi o tematykę prac, to są one poświęcone badaniu nadprzewodników miedziowo-tlenowych (5 prac), nadprzewodników na bazie żelaza (1 praca) oraz manganitów (2 prace). Na marginesie, tytuł osiągnięcia naukowego: „Elektronowe własności spinowe oraz ładunkowe nadprzewodników wysokotemperaturowych oraz perowskitów manganowych” uważam za niezbyt udany – odzwierciedla bardziej co było badane, niż co osiągnięto. Abstrahując od tytułu, tematyka podjęta przez dra Rybickiego: w przypadku badań nadprzewodzących miedzianów – ustalenie uniwersalnych zależności, wspólnych dla różnych rodzin nadprzewodników i na tej podstawie wnioskowanie, jak można podnieść temperaturę krytyczną – jest bardzo ważna. Dotyczy zrozumienie istoty zjawiska nadprzewodnictwa, jego opisu ilościowego, a także umiejętność przewidywania własności nadprzewodzących nowych

materiałów. W kontekście stawianych sobie celów i otrzymanych wyników, należy również podkreślić, że wybór jako głównej metody eksperymentalnej jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) był bardzo trafny. Oczywiście istotna była bardzo dobra znajomość tej metody, od wielu lat rozwijanej w Akademii Górniczo-Hutniczej. Dr Rybicki bazował na pomiarach NMR przygotowując swoją pracę magisterską, a następnie doktorską (polsko-czeski doktorat z wyróżnieniem), jak również wykorzystywał tę metodę prowadząc badania w trakcie stażu podoktorskiego na Uniwersytecie w Lipsku. Należy pamiętać, że pomiary NMR są z reguły czasochłonne, rejestracja widm o dobrej statystyce to często kwestia tygodni, a nie pojedynczych dni.

### **Omówienie prac składających się na osiągnięcie habilitacyjne**

Prace O1 i O2 podejmują bardzo ważny problem związany ze zrozumieniem natury nadprzewodnictwa wysokotemperaturowego – ich celem jest wyjaśnienie jakie parametry mają najistotniejszy wpływ na wartość temperatury krytycznej  $T_c$  oraz jak zmienić te parametry, aby otrzymać nadprzewodniki o wyższych  $T_c$ . Dr Rybicki słusznie zauważa, że wzięcie pod uwagę tylko średniej wartości ilości ładunku przekazanego do płaszczyzn  $\text{CuO}_2$ , na skutek domieszkowania lub zmiany stechiometrii tlenu, nie wystarcza by wyjaśnić dlaczego pomimo podobnego poziomu domieszkowania,  $x$ , obserwuje się wśród nadprzewodników na bazie miedzi duże różnice w  $T_c$ . W oparciu o analizę wyników NMR, przeprowadzoną dla imponującej liczby związków, proponuje nową relację, która wiąże  $T_c$  z rozszczepieniem kwadrupolowym na miedzi oraz tlenie z płaszczyzny  $\text{CuO}_2$ . Bazuje ona na spostrzeżeniu, iż nadprzewodniki, które mają wysoką maksymalną temperaturę krytyczną mają małe rozszczepienie kwadrupolowe na  $^{63}\text{Cu}$ , a duże na  $^{17}\text{O}$ . Dr Rybicki pokazuje, że relacja ta jest uniwersalna dla wszystkich rodzin nadprzewodzących miedzianów. W szczególności formułuje bardzo ważny wniosek, iż aby podnieść  $T_c$ , należy zwiększyć koncentrację dziur na tlenie kosztem koncentracji dziur na miedzi. Pokazuje także, iż koncentracja dziur na tlenie wykazuje korelację ze znaną od wielu lat relacją Uemury (wiążącą maksymalną  $T_c$  dla danej rodziny nadprzewodników z szybkością relaksacji mionów, która, z kolei, jest wprost proporcjonalna do koncentracji nośników nadprzewodzących, a odwrotnie proporcjonalna do ich masy efektywnej). Znajomość koncentracji dziur na tlenie i miedzi pozwoliła dr. Rybickiemu na stworzenie nowego diagramu fazowego, który ilustruje dlaczego różne rodziny nadprzewodników mają znacząco różne wartości maksymalnej

temperatury  $T_c$ . Dla kompletności wniosków, bardzo istotne jest, iż w pracy O2 zaprezentowano także wyniki dla nadprzewodników, w których dominującymi nośnikami są elektrony ( $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  oraz  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ). Należy również podkreślić, że aby wykonać pomiary na jądrach tlenu, konieczne było zastąpienie izotopu tlenu  $^{16}\text{O}$  izotopem  $^{17}\text{O}$  (tylko ten izotop może być mierzony przez NMR), co stanowiło dodatkowe wyzwanie związane z odpowiednim przygotowaniem próbek. Z całą pewnością prace O1 i O2 wnoszą bardzo istotny wkład do zrozumienia natury nadprzewodnictwa w miedzianach, co oczywiście potwierdza fakt opublikowania jednej z nich w bardzo prestiżowym czasopiśmie Nature Communications, a drugiej jako Rapid Communication w Physical Review B.

Na marginesie: bardzo interesujące, chociaż ma świadomość, że bardzo trudne, byłoby przeprowadzenia pomiarów NMR pod ciśnieniem (rzędu kilku GPa). Dla wielu nadprzewodników pod ciśnieniem znacząco rośnie  $T_c$ , ciekawe czy jest za to odpowiedzialny taki sam mechanizm.

O ile w pracach O1 i O2 zaprezentowano wyniki zgromadzone dla wielu związków/rodzin nadprzewodzących miedzianów, to trzy następne prace: O3, O4 i O5 dotyczą jednego związku – nadprzewodnika rtęciowego  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+d}$ . Jest to nadprzewodnik, w tym sensie wyjątkowy, że wykazuje najwyższą temperaturę krytyczną wśród miedzianów zawierających jedną płaszczyznę  $\text{CuO}_2$ . Badano monokryształ, co pozwoliło na pomiary przy orientacji pola magnetycznego prostopadłej i równoległej do płaszczyzn  $\text{CuO}_2$ . Prace te dotyczą bardzo istotnych zagadnień. Mianowicie, poświęcone są badaniu pseudoprzerwy, podatności spinowej i niejednorodności rozkładu ładunku w nadprzewodnikach miedziowo-tlenowych.

Pseudoprzerwa jest to obszar występujący na diagramie fazowym nadprzewodników powyżej temperatury  $T_c$  w zakresie domieszkowania mniejszego od domieszkowania optymalnego. Jedną z hipotez zakłada, że w obszarze tym poniżej charakterystycznej temperatury  $T^*$ , wyższej (często znacznie) od  $T_c$ , tworzą się już pary Coopera, aczkolwiek nie powstaje jeszcze spójny kondensat. Można więc mówić, że pseudoprzerwa jest prekursorem przerwy nadprzewodzącej. Z kolei szereg badaczy uważa, że nie ma bezpośredniego związku pomiędzy obszarem, w którym obserwuje się pseudoprzerwę i nadprzewodnictwem. Pomimo iż upłynęło ponad 20 lat od doświadczalnego potwierdzenia istnienia pseudoprzerwy (najpierw w badaniach NMR, później także poprzez pomiary ciepła właściwego, ARPES oraz STM) ciągle otwarta jest kwestia, czy mamy do czynienia ze

zjawiskiem będącym prekursorem nadprzewodnictwa, czy też przeciwnie konkurującego z nim. Podobnie ciągle otwarty jest problem, jaką rolę odgrywa samoistna niejednorodność w nadprzewodnikach (uporządkowanie ładunkowe niewspółmierne ze strukturą krystaliczną, silne fluktuacje gęstości ładunkowej i spinowej). Innym ważnym zagadnieniem podjętym w tych pracach było rozstrzygnięcie problemu, czy właściwości nadprzewodników można opisać zakładając istnienie tylko jednej cieczy nośników, co implikowałoby, że elektronowa podatność spinowa miałaby tylko jedną składową. Badania monokryształów  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+d}$  z różnym poziomem domieszkowania pokazały (prace O3 i O4), że obserwowane eksperymentalnie przesunięcia spinowe nie mogą być wyjaśnione przy założeniu istnienia tylko jednej składowej podatności spinowej. Wykazano, że występują dwie zależne od temperatury podatności spinowe: jedna, wykazuje zależność od temperatury powyżej  $T_c$  i jest związana z obszarem (fazą) pseudoprzerwy, druga podatność nie zależy od temperatury powyżej  $T_c$ , natomiast szybko maleje poniżej  $T_c$ . W pracy O4 wskazano również na możliwość istnienia trzeciej podatności spinowej, która jest stała w wysokich temperaturach, a maleje w niskich temperaturach oraz zmienia znak w funkcji domieszkowania.

Analizując linie satelitarne  $^{63}\text{Cu}$  stwierdzono, że charakteryzują się one bardzo dużym poszerzeniem kwadrupolowym spowodowanym lokalnymi fluktuacjami gęstości ładunkowej na Cu [O5]. Wyniki przedstawionej w tej pracy pokazały, że mimo iż fluktuacje gęstości elektronowej są duże, to nie wpływają one znacząco na płaszczyznę  $\text{HgO}_d$  (rezerwuuar ładunku).

Praca O6 poświęcona jest badaniom nadprzewodnika żelazowo-arsenowego  $\text{CeFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$  o domieszkowaniu większym od optymalnego. Nadprzewodniki na bazie żelaza, mają podobną warstwową budowę oraz wykazują wiele podobieństw do nadprzewodników na bazie miedzi. Uważa się więc słusznie, że badania także tej grupy materiałów mogą przyczynić się do ustalenia wspólnego mechanizmu odpowiedzialnego za nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe. W pracy O6 skupiono się na stosunkowo wąskim problemie. Przeprowadzono pomiary przesunięcia oraz czasu relaksacji spinowo-sieciowej na izotopie  $^{75}\text{As}$  w funkcji temperatury oraz pola magnetycznego, które wykazały istnienie dwóch linii centralnych  $^{75}\text{As}$  powyżej  $T_c$ . Podobne linie, jak było wiadomo z innych prac, pojawiły się również w związku  $\text{CeFeAsO}_{0.84}\text{F}_{0.16}$ , ale wyłącznie poniżej  $T_c$ . Zaproponowano możliwe wyjaśnienie pochodzenia tych linii. Jedno związane z separacją fazową na dwa rodzaje obszarów z różną koncentracją domieszki. Drugie, związane ze skorelowanymi

fluktuacjami gęstości ładunkowej i spinowej. Fluktuacje gęstości ładunkowej prowadzą do różnych wartości rozszczepienia kwadrupolowego, a fluktuacje gęstości spinowej powodują różne zależności przesunięcia spinowego od temperatury.

Prace O7 i O8 nie są związane z nadprzewodnictwem, dotyczą właściwości innej grup złożonych materiałów tlenkowych o strukturze perowskitu – manganitów. W przypadku tych badań oprócz pomiarów NMR przeprowadzono również pomiary z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego. Praca O7 oświęcona jest badaniom domieszkowanego elektronowo manganitu  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ , przeprowadzone zostały pomiary NMR na  $^{55}\text{Mn}$ . Zanalizowano intensywność linii NMR, która jest proporcjonalna to liczby atomów  $^{55}\text{Mn}$  w ferromagnetycznych obszarach metalicznych (FMM). Ponieważ jej intensywność maleje ze wzrostem temperatury oznacza to, że maleje zawartość fazy FMM. Z kolei, przykładając pole magnetyczne powyżej temperatury Curie zaobserwowano znaczący wzrost intensywności linii NMR (ponad 30-krotny w polu 1 T). Na tej podstawie wyciągnięto wniosek, że pod wpływem pola magnetycznego zwiększyła się ilość (lub objętość) obszarów FMM, co w odpowiednio silnym polu prowadzi do efektu perkolacji pomiędzy obszarami FMM. Na podstawie zmiany położenia linii NMR w polu magnetycznym, stwierdzono, że obszary FMM są sprzężone antyferromagnetycznie. W konkluzji stwierdzono więc, że stan metaliczny w  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  może być indukowany polem magnetycznym oraz wyjaśniono efekt kolosalnego magnetooporu w tym związku na poziomie mikroskopowym. Uważam to za bardzo ciekawy wynik doświadczalny. Praca O8 poświęcona jest badaniom perowskitów dwuwarstwowych  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Przeprowadzono pomiary metodami spektroskopii absorpcji (XAS) i emisji (XES) promieniowania X, techniki te są a czułe na lokalną strukturę, spin oraz ładunek. Jako główny wynik tej pracy należy uznać ustalenie, iż istnieje ścisła zależności pomiędzy średnią odległością Mn–O a ładunkiem zlokalizowanym na Mn, która musi być spełniona, aby struktury były stabilne. Wyjaśnia to dlaczego związki z tej rodziny tworzą się tylko w pewnym zakresie domieszkowania x. Należy zgodzić się z dr. Rybickim, że tego typu badania zastosowane do innych złożonych materiałów tlenkowych mogą pomóc w określeniu stabilności ich struktur w funkcji domieszkowania chemicznego czy ciśnienia.

**Za najważniejsze osiągnięcia zaprezentowane w cyklu recenzowanych prac uważam:**

- zaproponowanie nowego diagramu fazowego dla nadprzewodzących miedzianów, wykazanie, iż aby podnieść  $T_c$ , należy zwiększyć koncentrację dziur na tlenie kosztem

koncentracji dziur na miedzi oraz, że koncentracja dziur na tlenie wykazuje korelację z relacją Uemury,

- wykazanie na podstawie badań monokryształów  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+d}$  z poziomem domieszkowania mniejszym od optymalnego, że przesunięcia spinowe nie mogą być wyjaśnione zakładając istnienie tylko jednej składowej podatności spinowej, interpretacja fizyczna dwóch obserwowanych składowych podatności,

- stwierdzenie, że stan metaliczny w  $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$  może być indukowany polem magnetycznym oraz wyjaśnienie efekt kolosalnego magnetooporu w tym związku na poziomie mikroskopowym.

- określenie zmian gęstości ładunku i spinu w dwuwarstwowych związkach  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  i skorelowanie tych zmian z parametrami struktury krystalicznej.

### **Ocena dorobku naukowego, organizacyjnego i dydaktycznego**

Dorobek naukowy dr Rybickiego, zgodnie z bazą Web of Science (WoS), składa się z 25 publikacji. Prace te były cytowane 215 razy, indeks Hirscha = 9. Warto podkreślić, że po uzyskaniu doktoratu dr Rybicki był także współautorem szeregu prac opublikowanych w renomowanych czasopismach (np. Physical Review B, J. Physics: Condensed Matter), które nie są wymienione jako jego osiągnięcie habilitacyjne. Biorąc to pod uwagę, oceniam dorobek naukowy dr Rybickiego zdecydowanie pozytywnie (uwzględniając także, że pomiary NMR są z reguły długotrwałe).

Dr Rybicki wygłosił dwie zaproszone prezentacje ustne: na XVIII Krajowej Konferencji Nadprzewodnictwa, Krynica Morska 2017 oraz Ampere NMR School, Zakopane 2016. Ten aspekt jego działalności pozostawia pewne uczucie niedosytu. Prezentował szereg plakatów na konferencjach i miał wystąpienia ustne na „workshopach”.

Ponieważ dr Rybicki prawie przez cały czas pracował na uczelniach, aktywnie uczestniczył w działalności dydaktycznej. W trakcie pracy na Uniwersytecie w Lipsku prowadził ćwiczenia rachunkowe z fizyki oraz samodzielnie stworzone ćwiczenia laboratoryjne z magnetycznego rezonansu jądrowego. W AGH w Krakowie prowadzi zajęcia za równo w języku polskim, jak i angielskim, m.in. laboratorium fizyki ciała stałego, ćwiczenia rachunkowe z fizyki, laboratorium magnetycznego rezonansu jądrowego, w języku angielskim prowadzi zajęcia „Basic experiments of solid state physics” dla studentów z

programu Erasmus. Od 2014 r. jest opiekunem laboratorium fizyki fazy skondensowanej i nowoczesnych metod pomiarowych.

Dr Rybicki nie kierował żadnym projektem (szkoda, wiem, że składał wnioski do NCN), był jednak aktywnym wykonawcą kilku projektów. Odbił kilka staży zagranicznych: przede wszystkim 7-letni staż podoktorski na Uniwersytecie w Lipsku, 5-miesięczny staż w Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences w Pradze oraz krótsze staże w Industrial Research Limited, Wellington, Nowa Zelandia i w University of St. Andrews, Szkocja.

Jest promotorem pomocniczym pracy doktorskiej

Otrzymał Nagrodę Rektora Akademii Górniczo-Hutniczej za osiągnięcia naukowe w roku 2005 i 2016.

**W podsumowaniu stwierdzam, że** oceniając łącznie prace stanowiące jednotematyczny cykl publikacji będących podstawą postępowania habilitacyjnego i dorobek naukowy dr Damiana Rybickiego, uznaję, że w pełni spełnione są wymagania określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Wniosuję z pełnym przekonaniem o nadanie dr Rybickiemu stopnia naukowego doktora habilitowanego. Jestem przeświadczony, że ma on potrzebne predyspozycje żeby jako samodzielny pracownik naukowy stworzyć własny zespół badawczy z ciekawą tematyką i zostać promotorem prac doktorskich podejmujących ważne zagadnienia z dziedziny fizyki materii skondensowanej.



