

dr hab. Adam Piotr Pikul

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych  
Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

Wpłynęło dnia 09.01.2017

Wrocław, 2 stycznia 2017 r.

08/WFT:MS/SM/2017

Zat. —

**Recenzja rozprawy doktorskiej Michała Jerzego Winiarskiego zatytułowanej  
„Synteza i właściwości fizyczne wybranych związków międzymetalicznych  $RT_2Al_{20}$   
( $R$  - metale ziem rzadkich i aktynowce,  $T$  - metale przejściowe)”**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska opisuje badania o charakterze doświadczalnym szeroko rozumianych właściwości strukturalnych i fizycznych kilkunastu związków międzymetalicznych o stechiometrii 1:2:20 krystalizujących w strukturze typu  $CeCr_2Al_{20}$ . Związki tego typu są obecnie jedną z bardziej znanych i intensywniej badanych grup materiałów na świecie, o czym świadczy znaczna i ciągle rosnąca liczba artykułów publikowanych na ich temat w światowej literaturze specjalistycznej. Główną cechą wyróżniającą związki o strukturze typu  $CeCr_2Al_{20}$  jest obecność pustych przestrzeni w komórce elementarnej (tzw. klatek) zbudowanych z kilkunastu atomów np. glinu, antymonu lub cynku, które są zdolne pomieścić dodatkowy i w pewnym sensie nadmiarowy (można by rzec: obcy, niezależny) atom. Najistotniejsze jest to, że owo wypełnienie klatki diametralnie zmienia właściwości fizyczne związku pierwotnego. Zostało to zauważone przez kilka grup fizyków ciała stałego na świecie i zapoczątkowało nadal trwającą serię badań mających na celu poszukiwanie nietrywialnych właściwości i nowych zjawisk fizycznych w tych związkach, m.in. niekonwencjonalnego nadprzewodnictwa i podwyższonego termoelektrycznego współczynnika dobroci. Nota bene badania związków 1:2:20 były prowadzone również w naszym instytucie we Wrocławiu przez prof. dra hab. Dariusza Kaczorowskiego oraz dra Przemysława Swatka, co Autor rozprawy zauważył, przywołując odpowiednie publikacje.

Zachęcony dotychczasowymi doniesieniami literaturowymi mgr inż. Michał Winiarski rozpoczął badania wybranych faz o strukturze  $CeCr_2Al_{20}$ , tj.  $ScV_2Al_{20}$ ,  $Sc_xV_2Al_{20}$ ,  $YV_2Al_{20}$ ,  $LaV_2Al_{20}$ ,  $LuV_2Al_{20}$ ,  $ErV_2Al_{20}$ ,  $HoTi_2Al_{20}$ ,  $HoV_2Al_{20}$ ,  $HoCr_2Al_{20}$ ,  $Ce_xV_2Al_{20}$ ,  $Th_xV_2Al_{20}$ ,  $U_xV_2Al_{20}$ ,  $Np_xV_2Al_{20}$  oraz  $Pu_xV_2Al_{20}$  (gdzie  $0 < x < 1$ ) głównie pod kątem związku między występowaniem i parametrami stanu nadprzewodzącego a strukturą krystaliczną, fononową i elektronową tych materiałów, przy czym kilka z nich było wcześniej zupełnie nieznanymi. Wykorzystał w tym celu pomiary dyfrakcji rentgenowskiej, podatności magnetycznej i namagnesowania, oporu elektrycznego i ciepła właściwego, a także kilka zaawansowanych programów obliczeniowych (FullProf, Wien2K, Phonon) służących udokładnieniu struktury krystalicznej metodą Rietvelde i Le Baila oraz obliczeniu struktury elektronowej i fononowej w oparciu o teorię funkcjonału gęstości (ang. *density functional theory*, DFT). Badania opisane w rozprawie zostały wykonane na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej oraz we współpracy m.in. z Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu, Akademią Górniczo-Hutniczą w Krakowie, Instytutem Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk w Krakowie, Instytutem Pierwiastków Transuranowych Zjednoczonego Centrum Badawczego Komisji Europejskiej w Karlsruhe. Autor nie precyzuje niestety, jakie doświadczenia i obliczenia przeprowadził samodzielnie, i jaki jest jego wkład w badania przeprowadzone przez współpracowników. Badania zostały przeprowadzone w większości na próbkach polikrystalicznych – jedynym wyjątkiem jest monokryształ  $ErV_2Al_{20}$ .

Rozprawa doktorska mgra Winiarskiego jest napisana w języku angielskim, co jest oczywiście dopuszczone przez polskie prawo i z pewnością było dużym ułatwieniem dla Autora ze względu na możliwość równoległego publikowania wyników w literaturze specjalistycznej. Uważam jednak, że takie podejście do rozpraw doktorskich nie stymuluje rozwoju współczesnego polskiego nazewnictwa fizycznego, a wręcz powoduje wypieranie używanych od lat fachowych określeń przez słownictwo angielskie.

Przesłany mi manuskrypt ma objętość 131 stron i jest podzielony na wstęp, cztery rozdziały opisujące uzyskane wyniki badań oraz podsumowanie. Całość uzupełnia streszczenie i cel badań, spis treści, bibliografia, spis rysunków oraz spis tabel. Rozdziały mają charakter niezależnych opracowań czterech różnych zagadnień – każdy opisuje wydzieloną grupę związków, a kryterium podziału stanowią ich właściwości fizyczne oraz związany z tym odrębny zakres przeprowadzonych doświadczeń oraz sposób analizy wyników. Każdy rozdział zawiera krótkie streszczenie, wstęp nazwany tłem i będący uzasadnieniem badań i przeglądem literatury, opis przeprowadzonych eksperymentów, uzyskane wyniki i ich analizę,

a także podsumowanie. Taka forma pracy nie budzi zastrzeżeń formalnych, choć umieszczanie w każdym rozdziale oddzielnego streszczenia oraz powielanie opisu niemal identycznych eksperymentów uważam za niepotrzebne i mało eleganckie – odnosi się bowiem wrażenie, że rozprawa jest zbiorem różnych publikacji, a nie opracowaniem jednego, dobrze zdefiniowanego problemu naukowego.

Streszczenie całości rozprawy (str. 7–8) wymienia cztery grupy spreparowanych związków o strukturze  $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$  oraz krótko opisuje przeprowadzone eksperymenty oraz najważniejsze z uzyskanych wyników. Po streszczeniu Autor zamieszcza opis celu pracy (str. 9), w którym... ponownie opisuje raczej uzyskane wyniki niż cel, jaki sobie postawił. Warto w tym miejscu zauważyć, że również tytuł rozprawy nie mówi nic o problemie fizycznym, którego zbadania podjął się Autor. Uważam to za niefortunne przeoczenie, ponieważ w dalszej części rozprawy Autor doskonale potrafił wyodrębnić i nazwać zjawiska fizyczne, które następnie starał się dogłębnie zbadać.

Wstęp do rozprawy (str. 10–19) opisuje strukturę typu  $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$  jako jedną z najbardziej znanych typów struktur klatkowych (tj.  $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$ ,  $\text{ZrB}_{12}$ ,  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ ,  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ ,  $\text{KOs}_2\text{O}_6$ ). Szczegółowo omawia też jej podobieństwo do struktur typu  $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Al}_{18}$  i  $\text{ZrZn}_{12}$  (różnice między nimi polegają na innym obsadzeniu pozycji 16d, 16c i 8a). Opis struktury jest uzupełniony o przegląd literatury dotyczącej związków o strukturze typu  $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$ . Tutaj też Autor dokonuje wyboru związków z glinem jako obiektu badań, przy czym nie podaje powodów takiego wyboru. Następnie przedstawia szczegółowy przegląd związków z Al, ich właściwości magnetyczne i doniesienia o nadprzewodnictwie. Zagadnienia przedstawione we wstępie dobrze uzasadniają wybór tematyki badawczej, choć moim zdaniem wstęp byłby pełniejszy, gdyby zawierał najistotniejsze z punktu widzenia rozprawy elementy teorii nadprzewodnictwa, magnetyzmu oraz struktury elektronowej i fononowej. Jedynym wymienionym zagadnieniem są dwa wzory opisujące paramagnetyzm i diamagnetyzm elektronów przewodnictwa.

Rozdział I (str. 20–55) poświęcony jest nadprzewodnictwu związków  $\text{ScV}_2\text{Al}_{20}$ ,  $\text{YV}_2\text{Al}_{20}$  i  $\text{LuV}_2\text{Al}_{20}$  oraz jego brakowi w związku  $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$ . Nie są to związki nowe, ale kolejnym i bardzo szczegółowym przeglądem literatury Autor udowadnia, że jego badania stanowią znaczące uzupełnienie dostępnych danych. Sporą część wyników stanowi szczegółowy opis struktury krystalicznej badanych związków (m.in. objętości i stopnia wypełnienia klatek wokół pozycji 8a i 16c, a także stopień dystorsji klatek – tzw. wskaźnik dystorsji Baura). Pomiarы podatności magnetycznej, oporu elektrycznego i ciepła właściwego potwierdziły występowanie w trzech związkach nadprzewodnictwa z temperaturą krytyczną  $T_c = 1,0$  K (w  $\text{ScV}_2\text{Al}_{20}$ ),  $0,57$  K (w  $\text{YV}_2\text{Al}_{20}$ ) i  $0,56$  K (w  $\text{LuV}_2\text{Al}_{20}$ ), a także brak przejścia nadprzewodzącego w  $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$ . Z pomiarów w polu magnetycznym Autor wyznaczył diagramy fazowe (zależność  $T_c$  od pola magnetycznego) oraz podstawowe parametry nadprzewodnictwa (górne pole krytyczne oraz promień korelacji Ginzburga-Landaua).

W dalszej części mgr Winiarski przedstawia bardzo rozbudowaną dyskusję obliczonej struktury elektronowej i fononowej. W oparciu o analizę struktury elektronowej Autor stawia tezę, że odpowiedzialnym za zmiany temperatury krytycznej są elektrony 3d pierwiastka wypełniającego klatkę (im jest ich więcej, tym wyższe jest  $T_c$ ). Szczegółowa analiza obliczonej struktury fononowej pozwala natomiast dostrzec względnie niezależne i bardzo zlokalizowane (tzn. o wąskim zakresie częstości) oraz mieszczące się w zakresie akustycznym drgania atomów wypełniających klatkę wokół pozycji 8a, co jest zgodne z opisywanym w literaturze efektem grzechotkowym. Obliczenia wykonane dla kilku różnych przesunięć atomowych dla Sc, Y i Lu w pozycji 8a sugerują anharmoniczny charakter potencjału w pozycji 8a dla tych pierwiastków, co jest jednym z postulowanych warunków występowania nadprzewodnictwa w związkach z grzechoczącymi atomami. Anharmoniczności potencjału nie widać natomiast w przypadku  $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$ , co koreluje z brakiem nadprzewodnictwa w tym związku. Na podstawie obliczonych wartości sił Hellmana-Feynmana i stałych siłowych w pozycji 8a Autor pokazuje, że im większa klatka i im mniejszym atomem wypełniona, tym grzechotanie jest większe i prowadzi do wyższego  $T_c$ . Obserwacje opisane w rozprawie potwierdzają dane opublikowane dla związków z La, Y i Sc, a dla Lu są to badania nowe.

Rozdział I zawiera jeszcze szereg innych analiz, które uzupełniają i wyjaśniają powyższe ustalenia, tworząc bardzo spójny mikroskopowy obraz właściwości fizycznych związków  $\text{ScV}_2\text{Al}_{20}$ ,  $\text{YV}_2\text{Al}_{20}$ ,  $\text{LuV}_2\text{Al}_{20}$  i  $\text{LaV}_2\text{Al}_{20}$ . Dlatego uważam go za zdecydowanie najlepszy rozdział rozprawy, który świadczy o dogłębnym zrozumieniu badanych zagadnień i stosowanych w obliczeniach modeli teoretycznych. Rozdział ten jest przykładem bardzo przemyślanym, dobrze zaplanowanym i przeprowadzonym doświadczeń uzupełnionych odpowiednio dobranymi i ukierunkowanymi obliczeniami i symulacjami numerycznymi. Życzyłbym sobie,

żeby każdy nowy związek chemiczny o nietrywialnych właściwościach fizycznych był przez fizyków ciała stałego badany w taki właśnie sposób!

Rozdział II (str. 56-75) opisuje syntezę i właściwości fizyczne związków  $\text{HoTi}_2\text{Al}_{20}$ ,  $\text{HoV}_2\text{Al}_{20}$ ,  $\text{HoCr}_2\text{Al}_{20}$  oraz  $\text{ErV}_2\text{Al}_{20}$ , przy czym dwa związki z wanadem były dotąd zupełnie nieznanne. Po przeglądzie literatury dotyczącej związków o podobnym składzie chemicznym Autor przedstawia szczegółowo przeanalizowaną strukturę krystaliczną tych związków oraz wyniki pomiarów właściwości magnetycznych, oporu elektrycznego oraz ciepła właściwego. Wykorzystując prawo Curie-Weissa, szacuje wielkość efektywnego momentu magnetycznego jonów  $\text{Er}^{3+}$  i  $\text{Ho}^{3+}$  oraz temperaturę paramagnetyczną Curie-Weissa  $\theta_p$ , która wynosi od -1,9 do 2,1 K. Ze znaku  $\theta_p$  Autor wyciąga wnioski o obecności oddziaływań antyferro- lub ferromagnetycznych. Uważam, że są to wnioski zbyt pochopne, ponieważ otrzymane wartości  $\theta_p$  są na granicy błędu systematycznego (czyli tak naprawdę są bliskie zeru).

Pozostałe właściwości (tzn. opór elektryczny i ciepło właściwe, w tym ciepło właściwe zmierzone w polu magnetycznym) przeanalizowane są pod kątem obecności einsteinowskich drgań sieci krystalicznej przy użyciu podstawowych, a zarazem stosunkowo prostych i szeroko stosowanych modeli teoretycznych tj. modelu Debye'a, Einsteina i Blocha-Grüneisena. Analiza ta pozwala wysunąć przypuszczenie, że również w związkach z erbem i holmem występuje efekt grzechotania jonów ziem rzadkich w klatkach glinowych, przy czym temperatura Einsteina w związkach z Ho jest prawie dwa razy niższa niż w związku z Er. Autor zauważa, że jest to tendencja odwrotna od oczekiwanej na podstawie zmian wartości współczynnika wypełnienia (mniejsze wypełnienie klatki prowadzi tutaj do podwyższenia temperatury Einsteina), a ponadto wysuwa przypuszczenie, że intensywne drgania uniemożliwiają uporządkowanie zlokalizowanych momentów magnetycznych.

Rozdział ten jest wyraźnie skromniejszy pod względem ilości i sposobu opracowania danych w porównaniu do rozdziału I, po przeczytaniu którego ma się apetyt na równie zaawansowaną analizę właściwości kolejnych związków opisanych w rozprawie. Brakuje mi zwłaszcza wyników obliczeń struktury elektronowej i fononowej, i porównania ich z wynikami eksperymentów. Uważam jednak, że dostępne dane zostały przeanalizowane w zadowalającym stopniu, a uzyskane informacje o badanych związkach są wartościowe.

Rozdział III (str. 76-94) poświęcony jest związkom 1:2:20 opartym na aktywnocach i na cerze, w których uśrednione obsadzenie pozycji 8a jest mniejsze od jedności. Po spreparowaniu serii związków o zmiennych składach Autor ostatecznie zdecydował się zbadać związki o stechiometrii  $\text{A}_{0,8}\text{V}_2\text{Al}_{20}$  (gdzie  $A = \text{Ce}, \text{Th}, \text{U}, \text{Np}$  i  $\text{Pu}$ ). W przeglądzie literatury Autor przytacza diagram Hilla dla związków z uranem, do którego wielokrotnie odwołuje się podczas opisywania i analizowania wyników pomiarów. Podatność magnetyczna związków z Np, Pu i U jest prawie niezależna od temperatury, co świadczy zdaniem mgra Winiarskiego o braku zlokalizowanych momentów magnetycznych i silnej hybrydyzacji elektronów 5f z pasmem przewodnictwa. Ciepło właściwe jest przeanalizowane pod kątem wkładu elektronowego oraz obecności drgań Einsteina sieci krystalicznej. Co ciekawe, otrzymane temperatury Einsteina są bliskie tym, jakie otrzymano w przypadku związku  $\text{Al}_x\text{V}_2\text{Al}_{20}$ , czyli mającego klatki wypełnione bardzo lekkim pierwiastkiem. Ponadto wkład Einsteinowski do ciepła właściwego jest dwa rzędy mniejszy niż np. w związku  $\text{ErV}_2\text{Al}_{20}$  i - zdaniem Autora - może wynikać raczej z obecności defektów strukturalnych niż z grzechotania.

Niewielka ilość danych przedstawionych w tym rozdziale jest spowodowana formalnymi, technicznymi i finansowymi ograniczeniami w badaniach związków transuranowych, które wynikają z ich toksyczności i radioaktywności. Sam miałem okazję pracować w Instytucie Pierwiastków Transuranowych w Karlsruhe i doskonale rozumiem, dlaczego badania tych związków Autor zakończył na syntezie, pomiarach rentgenowskich, pomiarach podatności magnetycznej i ciepła właściwego. Ich atutem jest natomiast to, że dotyczą dwóch nowych związków (z Pu i Np) i ze względu na wspomniane ograniczenia są unikatowe na skalę światową.

Rozdział IV (str. 95-112) opisuje wpływ odejścia od pełnej stechiometrii związków  $\text{Sc}_x\text{V}_2\text{Al}_{20}$  (gdzie  $x < 1$ ) oraz  $\text{R}_{0,10}\text{V}_2\text{Al}_{20}$  (gdzie  $R = \text{La}, \text{Lu}$  i  $\text{Hf}$ ) na ich właściwości nadprzewodzące. Wybrane związki były już wcześniej znane jako wykazujące tendencję do niepełnego obsadzania pozycji 8a, a Autor rozprawy postanowił dokładniej przyjrzeć się temu zagadnieniu. Na podstawie udokładnienia struktury związków  $\text{Sc}_x\text{V}_2\text{Al}_{20}$  metodą Rietvelda Autor pokazuje, że obsadzenie pozycji atomu wypełniającego klatkę (8a) jest pozornie większe niż nominalne i wynika z częściowej podmiany Sc przez Al i zwiększenia gęstości elektronowej (co program FullProf interpretuje jako zwiększenie ilości Sc). Na podstawie symulacji

dyfraktogramów dla  $0 \leq x \leq 1$  (rys. 53) Autor identyfikuje refleksy Braggowskie najbardziej i najmniej czułe na obsadzenie pozycji 8a, a następnie analizując ich wysokość oraz właściwości poszczególnych pierwiastków chemicznych pokazuje w przekonujący sposób, że jego teza o obecności glinu w pozycji 8a jest wysoce prawdopodobna. Do podobnych wniosków dochodzi również w przypadku związków z La, Lu i Hf, przy czym w przypadku związku  $\text{Hf}_{0,10}\text{V}_2\text{Al}_{20}$  podwyższoną gęstość elektronową wykazuje również pozycja Al(16c), co sugeruje niewielką domieszkę dużo cięższego hafnu na pozycji glinu.

Pomiary podatności magnetycznej pozwoliły wykryć przejście do stanu nadprzewodzącego w próbkach  $\text{Sc}_x\text{V}_2\text{Al}_{20}$  z  $x = 0,05 - 0,25$  (z najwyższym  $T_c = 2,1$  K obserwowanym dla składów  $x = 0,12 - 0,15$ ) oraz w  $\text{La}_{0,10}\text{V}_2\text{Al}_{20}$  ( $T_c = 2,7$  K),  $\text{Lu}_{0,1}\text{V}_2\text{Al}_{20}$  ( $T_c = 2,6$  K) i  $\text{Hf}_{0,10}\text{V}_2\text{Al}_{20}$  ( $T_c = 0,85$  K). Z kolei ciepło właściwe próbek  $\text{Sc}_x\text{V}_2\text{Al}_{20}$  o najniższej zawartości skandu ( $x = 0,05 - 0,20$ ) pokazuje wyraźny garb w 8 K (czyli powyżej przejścia nadprzewodzącego), który Autor przypisuje wkładowi drgań Einsteina do ciepła właściwego. Znamiennym jest, że związki o tej samej zawartości cechują przejścia nadprzewodzące z najwyższymi temperaturami krytycznymi. W dalszej części Autor rozprawy przygląda się dokładnie przejściu fazowemu zaobserwowanemu w temperaturowej zależności ciepła właściwego związku  $\text{Hf}_{0,10}\text{V}_2\text{Al}_{20}$  (w tym kilku krzywym zmierzonym w polu magnetycznym), konstruuje diagram fazowy (tj. zależność  $T_c$  od pola magnetycznego) i wyznacza podstawowe parametry stanu nadprzewodzącego. Podobną analizę przeprowadza w oparciu o temperaturowe zależności oporu elektrycznego związków  $\text{Sc}_{0,10}\text{V}_2\text{Al}_{20}$  i  $\text{Sc}_{0,20}\text{V}_2\text{Al}_{20}$ . Wszystkie te działania pokazują, że badane związki są konwencjonalnymi nadprzewodnikami typu BCS.

Podsumowując rozdział IV Autor stwierdza, że zmniejszeniu średniego obsadzenia pozycji 8a badanych związków towarzyszy zwiększenie ciepła właściwego w niskich temperaturach (co jest związane pojawieniem się wkładu Einsteina) oraz zwiększenie temperatury krytycznej  $T_c$ . W przypadku układu z La prowadzi to wręcz do pojawienia się nadprzewodnictwa! Na tej podstawie Autor przypuszcza, że nadprzewodnictwo związków 1:2:20 ma silny związek z grzechotaniem, które jego zdaniem może powodować wzrost sprzężenia elektronowo-fononowego, a przez to prowadzić do wzrostu  $T_c$ . Z drugiej strony Autor zwraca uwagę na gęstość stanów w związku  $\text{ScV}_2\text{Al}_{20}$  z rozdziału I i zauważa, że zmniejszenie ilości skandu przesuną poziom Fermiego w stronę niższych energii, a tym samym w stronę wyższej gęstości stanów. To również może powodować wzrost  $T_c$  i  $\gamma$ . Słuszne jest więc końcowe stwierdzenie Autora, że obydwa efekty mogą mieć wpływ na stan nadprzewodzący, i że na tym etapie nie sposób jest rozstrzygnąć, które zjawisko ma wpływ dominujący. Odpowiedź mogłoby przynieść przeprowadzenie bardziej zaawansowanych badań np. struktury fononowej przy użyciu niesprężystego rozpraszania neutronów oraz magnetycznego rezonansu jądrowego, a także obliczeń struktury fononowej. Niezależnie od tego już samą obserwacją dotyczącą wzrostu  $T_c$  ze zmniejszaniem  $x$  należy uznać za bardzo wartościową.

Rozprawa kończy się ogólnym podsumowaniem (str. 113), w którym Autor wymienia najważniejsze z wniosków: wpływ atomu wypełniającego klatkę na pojawienie się nadprzewodnictwa, brak uporządkowania magnetycznego w związkach z elektronami 4f, delokalizację elektronów 5f poprzez ich hybrydyzację typu f-ligand oraz wzrost temperatury krytycznej na skutek niedoboru pierwiastka wypełniającego klatkę. Szkoda, że Autor nie wymienił w tym miejscu wszystkich związków, które odkrył lub zbadał po raz pierwszy na świecie - z tekstu rozprawy wynika, że było ich aż cztery ( $\text{HoV}_2\text{Al}_{20}$ ,  $\text{ErV}_2\text{Al}_{20}$ ,  $\text{Np}_{0,8}\text{V}_2\text{Al}_{20}$  oraz  $\text{Pu}_{0,8}\text{V}_2\text{Al}_{20}$ ). Warto byłoby to uwypuklić w podsumowaniu, bo jest to kolejny atut rozprawy.

Cytowana przez mgra inż. Winiarskiego literatura jest bardzo obszerna (zawiera 130 pozycji), a jej dobór świadczy o głębokiej znajomości tematu i o dobrej orientacji Autora w prowadzonych na świecie badaniach dotyczących związków 1:2:20. Bardzo pomocne są numery DOI dołączone do każdej pozycji literaturowej - dzięki nim mogłem szybko dotrzeć do prawie każdej cytowanej pracy. Nie rozumiem natomiast, po co Autor zamieścił na końcu rozprawy spisy rysunków i tabel - moim zdaniem są one zbędne.

Podczas czytania rozprawy nasunął mi się szereg uwag o charakterze polemicznym, z których najistotniejsze wymieniam i krótko omawiam poniżej.

1. W rozdziale III (i nie tylko) Autor dotyka zagadnienia delokalizacji i hybrydyzacji. W szczególności pisze, że hybrydyzacja prowadzi do delokalizacji, a delokalizacja wynika z hybrydyzacji, przez co można odnieść wrażenie, że Autor nie do końca rozumie pojęcie hybrydyzacji. Moim zdaniem delokalizacja nie jest tożsama z hybrydyzacją. Owszem, hybrydyzacja zdefiniowana jako dodatkowy człon w hamiltonianie Andersona może prowadzić

do częściowej lub (co mało prawdopodobne) całkowitej delokalizacji elektronów zlokalizowanych, ale twierdzenie odwrotne nie jest prawdziwe. Najprostszym na to dowodem jest model elektronów swobodnych Sommerfelda, w którym elektrony są z definicji zdelokalizowane, a o hybrydyzacji elektronów zlokalizowanych i zdelokalizowanych nie może być mowy, bo takich dwóch podzbiorów w tym modelu nie ma. Innymi słowy: delokalizacja może wynikać wprost ze struktury elektronowej danego związku, a nie z dodatkowego oddziaływania zaburzającego.

2. W opisie związków na bazie ceru (na str. 16) Autor przytacza tezę o konfiguracji 4+ jonów ceru w związkach 1:2:20, która to konfiguracja – jak wiadomo – nie została jak dotąd zaobserwowana doświadczalnie w postaci czystej nawet w związku  $\text{CeO}_2$  (a właściwie  $\text{CeO}_{2-x}$ ) czy też np.  $\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$  [zob. np. G. Krill i in., J. Phys. F: Metal Phys. 11 (1981) 1713–25; E. J. Schelter, Nature Chem. 5 (2013) 348]. Paramagnetyzm Pauliego, który miałby być dowodem na taką konfigurację, wykazują również związki z mieszaną (fluktuującą) wartościowością. Moim zdaniem za mieszaną wartościowością ceru w związkach  $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$  i  $\text{CeV}_2\text{Al}_{20}$  przemawia charakterystyczne zaburzenie liniowości w kontrakcji lantanowców oraz szeroki garb w podatności magnetycznej (poz. 60 bibliografii).

3. W rozdziale III Autor omawia szeroko kryterium Hilla i mimo początkowego dystansowania się od niego używa go jako jednego z głównych argumentów w dyskusji oraz w podsumowaniu rozdziału. Kryterium to jest wprawdzie nadal często przytaczane w literaturze (zwłaszcza chemicznej), ale od dawna traktowane jest przez fizyków ciała stałego raczej jako ciekawostka niż jako znaczący parametr fizyczny.

4. Próbką  $\text{YV}_2\text{Al}_{20}$  zawiera prawdopodobnie drugą (obcą) fazę. Autor nie pisze (poza próbą jej identyfikacji), czy i jakie kroki podjęto, aby wyeliminować tę fazę. Jeśli pozbycie się jej nie było możliwe, to na ile wiarygodny jest diagram fazowy tego związku przedstawiony na str. 32?

5. Konstrukcja równej entropii przedstawiona na rys. 16 (na str. 35) oraz na rys. 63 (na str. 106) sprawia wrażenie narysowanych dosyć dowolnie trzech linii prostych bez uzasadnienia fizycznego – moim zdaniem wybór nachylenia prostej poniżej  $T_c$  w przypadku związku  $\text{ScV}_2\text{Al}_{20}$  (str. 35) oraz  $\text{Hf}_{0,10}\text{V}_2\text{Al}_{20}$  (str. 106) nie jest jednoznaczny, a powierzchnie zamknięte między krzywą teoretyczną a doświadczalną wydają się nierówne sobie.

6. W opisie wyników Autor podaje, że udokładnienie struktury metodą Le Baila dało lepsze wyniki niż udokładnienie metodą Rietvelde. Czy nie wynika to z pominięcia pewnych cech dyfraktogramu proszkowego w tej pierwszej metodzie?

7. Na str. 13 Autor podaje, że istnieją związki 1:2:20 oparte na pierwiastkach z elektronami 4d i 5d, ale tylko z lżejszymi (tzn. większymi) lantanowcami. Jako prawdopodobny powód podaje niestabilność klatki spowodowaną kontrakcją lantanowców. Wydawać by się mogło, że fakt istnienia związków z pustą klatką powinien pociągać za sobą raczej możliwość wypełnienia mniejszymi atomami; to większe jony powinny tę klatkę destabilizować.

8. W rozdziale I Autor oblicza wskaźnik dystorsji (choć nie jest to standardowy parametr strukturalny), a w dalszej części omawia tylko rolę objętości klatki i promień atomu ją wypełniającego. Brakuje mi komentarza na temat znaczenia tego wskaźnika w związkach klatkowych.

9. Wyznaczając skok ciepła właściwego w  $T_c$  badanych nadprzewodników Autor porównuje go do wartości otrzymanej na podstawie modelu BCS. W przypadku pozostałych parametrów stanu nadprzewodzącego (np. górnego pola krytycznego) brak jest takich porównań.

10. Diagramy fazowe (tzn. wykresy pola krytycznego jako funkcji temperatury krytycznej) są obcięte od dołu w skończonej temperaturze. Dobrze by było narysować je do zera i być może zastosować inny model do ekstrapolacji krzywej doświadczalnej – wyznaczanie górnego pola krytycznego przy wykorzystaniu wzoru Werthamera–Helfanda–Hohenberga nie jest wszak jedyną znaną metodą. Przykładem nieco innej analizy może być niedawna praca na temat związku  $\text{Th}_7\text{Co}_3$  [M. Sahakyan, V. H. Tran, J. Phys.: Condens. Matter. 28 (2016) 205701].

11. Omawiając wyniki obliczeń struktury elektronowej hipotetycznego związku potrójnego Sc–V–Al (str. 38), Autor nie precyzuje, czy ma na myśli losowe obsadzenie pozycji w strukturze typu  $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$ , czy w ogóle w układzie fcc. Nie rozumiem ponadto, dlaczego maksimum gęstości stanów przy powierzchni Fermiego Autor uważa za niekorzystne energetycznie (str. 39)? Moim zdaniem dużo ważniejsza jest całkowita energia układu.

12. We wzorze Allena-Dynesa Autor (str. 52) użył wartości  $\mu^* = 0,1$ , podczas gdy we wzorze McMillana (str. 34) przyjął wartość empiryczną  $\mu^* = 0,13$ . W literaturze rzeczywiście można spotkać różne wartości parametru  $\mu^*$  i nie ma to istotnego znaczenia dla wyciąganych wniosków. Niemniej jednak uważam, że komentarz na ten temat należy się czytelnikowi - np. pochodzenie wartości 0,13 jest wyjaśnione w pracy McMillana.

13. W przypadku monokryształu  $\text{ErV}_2\text{Al}_{20}$  nie zauważyłem informacji o badaniach dyfrakcyjnych przeprowadzonych na monokryształach. Autor przedstawia tylko dyfraktogramy proszkowe. Skąd więc wiadomo, że był to monokryształ i jak był on zorientowany w pomiarach oporu?

14. Na stronie 63 Autor mówi o użyciu zmodyfikowanego prawa Curie-Weissa, a wzór 19 jest zwykłym prawem Curie-Weissa (brakuje członu  $\chi_0$  i wartości wynikającej z dopasowania). Niepokoi też użycie jednego parametru  $\chi_0$  do opisanego zarówno dia- i paramagnetyzmu badanego związku, jak i wkładu pochodzącego od uchwytu próbki (naczynia pomiarowego). Uważam to za podejście błędne i nieprofesjonalne, ponieważ wielkość  $\chi_0$  próbki ma istotne znaczenie przy interpretacji pozostałych parametrów (np. niższej wartości momentu efektywnego).

15. Autor twierdzi, że nasycające się namagnesowanie związku  $\text{ErV}_2\text{Al}_{20}$  w 2 K jest charakterystyczne dla paramagnetyków. Dlaczego więc nie widać takiego nasycenia w 50 K? Moim zdaniem powodem jest albo niewykryte przez Autora uporządkowanie magnetyczne tuż poniżej zakresu pomiarowego, albo inna wartość momentu magnetycznego w 2 i 50 K wynikająca z obecności pola krystalicznego.

16. Autor nie próbuje wyjaśnić różnicy w temperaturach Einsteina otrzymanych z analizy oporu elektrycznego i ciepła właściwego monokryształów  $\text{ErV}_2\text{Al}_{20}$ . Moim zdaniem różnica może wynikać z innych założeń stosowanych przy wyprowadzeniu wzorów na opór i ciepło właściwe.

17. Na stronie 71 zaprezentowana jest przesuwanie się anomalii Schottky'ego w stronę wyższych temperatur pod wpływem pola magnetycznego. Jeśli jest to rzeczywiście wynik efektu Zeemana, to warto byłoby prześledzić, jak wygląda zależność pozycji maksimum od pola (w przypadku efektu Zeemana powinna być ona liniowa).

18. Przy korzystaniu ze wzorów na ciepło właściwe (Einsteina, Debye'a, Schottky'ego) Autor stosuje współczynniki proporcjonalności o bliżej nieokreślonym pochodzeniu. Dobrze byłoby odnieść je w jakiś sposób do poszczególnych elementów struktury (np. człon Einsteina do ilości atomów grzechoczących w cząsteczce) i przypisać im jakąś teoretycznie wyznaczoną wagę. A jeśli nie jest to możliwe, to warto byłoby to skomentować.

19. Temperatura homogenizacji związków z Np, Pu, Ce, Th i U wynosiła zaledwie 645°C, a proces trwał 4 tygodnie. Czy były jakieś przesłanki co do wyboru tak niskiej temperatury homogenizacji?

20. Kiedy mówimy o elektronowym współczynniku ciepła właściwego w kontekście hybrydyzacji elektronów 5f (jak to ma miejsce na str. 89), warto podawać wartość  $\gamma$  w przeliczeniu na atom aktynowca (czyli w tym przypadku podzielić przez 0,8).

21. Na str. 74 Autor zauważa, że mniejsze wypełnienie klatki powinno spowodować niższą temperaturę Einsteina (podaje przykłady takich układów). Uważam, że warto byłoby rozwinąć tę myśl i wyjaśnić zależność częstości Einsteina od stopnia wypełnienia klatki.

22. Na str. 92 Autor pokazuje, że uwzględnienie członu Einsteina w opisie ciepła właściwego powoduje zmianę temperatury Debye'a. Moim zdaniem jest to oczywisty efekt wprowadzenia dodatkowego parametru dopasowania, co wymusza zmianę poprzednich wartości. Dużo ważniejsze jest, czy w cytowanych związkach stosowane było takie samo podejście.

23. Autor twierdzi, że maksimum w  $C_p/T^3$  pochodzące od wkładu Einsteina pojawia się w temperaturze odpowiadającej temperaturze Einsteina podzielonej przez 5. Rzeczywiście dane eksperymentalne wyraźnie to pokazują i taka metoda szacowania temperatury Einsteina jest często stosowana w badaniach ciała stałego. Ciekaw jestem, czy Autor próbował jednak na własną rękę odnaleźć źródło tej zależności (np. czy zbadał zmienność funkcji  $C_E/T^3$ )?

24. Przejście nadprzewodzące widziane w  $C_p$  związku  $\text{Lu}_{0,10}\text{V}_2\text{Al}_{20}$  jest bardziej rozmyte niż w  $\text{Sc}_{0,10}\text{V}_2\text{Al}_{20}$ , a w związku z hafnem jest dużo ostrzejsze. Autor nie komentuje, z czego mogą wynikać te różnice.

W pracy znalazło się ponadto sporo niezręcznych lub nieprecyzyjnych sformułowań, a także szereg drobnych błędów edytorskich, które jako recenzent jestem zobowiązany zauważyć i wymienić. Mam jednak świadomość, że są to drobnostki, które wynikają prawdopodobnie z pośpiechu podczas pisania rozprawy.

- Odnośniki [2] i [4] prowadzą do artykułów o bazach danych, a nie do baz danych.
- We wstępie Autor podaje jako źródło danych własną pracę [17] zawierającą badania opisane w rozdziale I.
- We wstępie Autor zapowiada treść rozdziałów I-III, ale zapomina o rozdziale IV.
- W tytule rozdziału I brakuje wzmianki o próbce z La. Tytuł rozdziału II mówi o próbkach z Ho i Er, a w treści rozdziału Autor opisuje udane syntezy związków  $GdTi_2Al_{20}$ ,  $GdV_2Al_{20}$  i  $GdCr_2Al_{20}$  (str. 57), po czym wspomina badania ich struktury i podatności magnetycznej (str. 59), nie pokazując jednocześnie żadnych wyników dla tych związków. Z kolei tytuł rozdziału III mówi o aktywnowcach, a opisany jest tam też związek z cerem.
- Na rysunku 16 brakuje paneli d-f i dopasowania modelu Debye'a (prawdopodobnie chodzi o rys. 17).
- Na str. 59 Autor pisze o „pucku” do pomiarów ciepła właściwego - powinno się mówić raczej o kalorymetrze.
- W przypadku pomiarów oporu (np. na rys. 14) pole magnetyczne podane jest w Oe, a w przypadku ciepła właściwego (np. na rys. 64) w mT. Układy jednostek SI i cgs są również pomieszane na rys. 12 i 47.
- Rysunek 30 pokazuje zmienny moment magnetyczny, co jest bardzo mylące. Moment magnetyczny jest tutaj raczej stały, a w polu magnetycznym zmienia się tylko jego orientacja. Autorowi chodziło prawdopodobnie o namagnesowanie.
- Autor przytacza w rozprawie kilka rysunków z baz danych i literatury odpowiednio je oczywiście oznaczając odwołaniami do bibliografii (chodzi o rys. 4, 5, 6, 9, 11 i 40). Przed ewentualnym udostępnieniem rozprawy w internecie sugerowałbym dokładne sprawdzenie, czy i na jakich warunkach wydawcy na to pozwalają.
- W kilku miejscach widoczna jest niekonsekwencja w nazewnictwie, np. małe i wielkie litery w nazwach podrozdziałów, „Nadprzewodnictwo” i „Właściwości magnetyczne” zamiast „Nadprzewodnictwo” i „Magnetyzm” (str. 4), itp. Razi też określenie „struktura krystalograficzna” użyte zamiast „struktury krystalicznej” (str. 6) oraz „fonony anharmoniczne” zamiast „drgania anharmoniczne” (str. 7).
- Na str. 39, 41 i 72 jest wzmianka o tajemniczym równaniu X. Na str. 45 i 92 jest wspomniany rozdział X, a na str. 92 dodatkowo pojawia się rozdział XY. Na stronie 52 i 71 jest odwołanie do równania XX. Na stronie 54 jest odwołanie do równania YY. W podpisie do rys. 32 wspomniane równanie XYZ. W końcu w tabeli 19 jest odwołanie do równania 10, choć niewątpliwie chodzi o równanie 26, a na stronie 67 jest odwołanie do równania 2, a zapewne chodzi o 22.
- Opis równania 17 (str. 52) odwołuje się do fononowej gęstości stanów F, której nie ma we wzorze 17, a jest zdefiniowana kilka stron wcześniej w równaniu 13. W podpisie rys. 36 brakuje wyjaśnienia znaczenia czerwonej krzywej.
- Podpis rys. 4 jest częściowo przerzucony na str. 15, czcionka na dole str. 25 jest za mała, a w opisie rysunku nr 12 brakuje wyjaśnienia znaczenia linii i strzałek. Ponadto w wielu miejscach podział strony jest niefortunny (np. na str. 59).
- Współczynniki A z tabeli 19 (na str. 91) mylą się ze skrótem A oznaczającym w tym rozdziale aktywnowce, a w równaniu 26 (na tej samej stronie) po lewej i prawej stronie jest użyty omyłkowo ten sam symbol  $C_E$  (ciepło właściwe Einsteina).

Jako zabawną ciekawostkę traktuję natomiast obecność na pierwszej stronie podpisu promotora przy jednoczesnym braku podpisu Autora, a także fakt, że tytuł pracy doktorskiej jest pisany mniejszą czcionką niż spis treści i tekst rozprawy.

Podsumowując, uważam że pan mgr inż. Michał Winiarski podjął się rozwiązania bardzo aktualnego i interesującego problemu naukowego, jakim niewątpliwie jest związek między

drzwianiami atomów wypełniających klatki w związkach o strukturze typu  $CeCr_2Al_{20}$  a interesującymi właściwościami fizycznymi tych materiałów. Stosując szeroki wachlarz doświadczeń (tj. dyfrakcję promieni rentgenowskich, pomiary właściwości magnetycznych, oporu elektrycznego i ciepła właściwego jako funkcji temperatury, pola magnetycznego i składu chemicznego), analizując otrzymane wyniki za pomocą adekwatnych modeli teoretycznych oraz porównując je z obliczeniami numerycznymi struktury elektronowej i fononowej, potrafił w sposób przekonujący wykazać ścisły związek między ich budową a pojawianiem się stanu nadprzewodzącego oraz anomalną temperaturową zależnością ciepła właściwego.

Wybór tematu rozprawy był bardzo trafny. Uzyskane wyniki okazały się bowiem na tyle ważne i ciekawe, że możliwe było ich opublikowanie w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, takich jak *Physical Review B* (1 artykuł) i *Journal of Solid State Chemistry* (1 artykuł). Ponadto wysłano po jednej pracy do równie często cytowanych czasopism, jakimi są *Intermetallics* i *Journal of Alloys and Compounds* (podczas pisania recenzji zauważyłem, że ta ostatnia praca została przyjęta do druku i jest już dostępna na serwerze wydawnictwa Elsevier z datą wydania 5.03.2017). Część uzyskanych wyników (dane dotyczące struktury krystalicznej pięciu związków) została ponadto umieszczona w Otwartej Bazie Krystalografii (ang. Crystallography Open Database). Opublikowanie wyników jest niewątpliwie ogromnym atutem pracy oraz niezależnym potwierdzeniem wysokiej wartości rozprawy. Moje uwagi do treści rozprawy mają charakter polemiki naukowej i w żaden sposób nie dezawuuują zebranych przez Autora danych i jego interpretacji. Również dostrzeżone błędy edytorskie i niefortunne sformułowania w manuskrypcie nie umniejszają znaczenia osiągniętych wyników.

Stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska przedstawia oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a także wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w zakresie fizyki ciała stałego oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Tym samym spełnia ona wymagania stawiane rozprawom doktorskim w art. 13 ust. 1 Ustawy dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, oraz w § 6 ust. 3, 4, 5 i 6 Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016 roku w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora. W związku z tym z pełnym przekonaniem wnioskuję do Rady Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie pana mgra inż. Michała Winiarskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc zaś pod uwagę interesujący temat badań, fakt zbadania czterech nowych związków, rozbudowaną analizę właściwości fizycznych oraz dorobek publikacyjny doktoranta, wnoszę również o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Adam Pikuł