

dr hab. Jerzy Goraus, prof. UŚ  
Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego  
Uniwersytet Śląski  
75 Pułku Piechoty 1a  
41-500 Chorzów  
Email: jerzy.goraus@us.edu.pl

Chorzów, 13 stycznia 2021

DZIEKANAT WYDZIAŁU FIZYKI TECHNICZNEJ I MATEMATYKI STOSOWANEJ	
Wpłynęło dnia 2021 -01- 19	
L. dz.	2

**Recenzja pracy doktorskiej mgr. inż. Judyty Strychalskiej-Nowak  
pt. "Synteza i badanie właściwości wybranych związków o strukturze  
Ho<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>."**

Praca doktorska została napisana na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej, a promotorem pracy doktorskiej jest prof. dr hab. inż. Tomasz Klimczuk. Przedmiotem pracy był związek Y<sub>9</sub>Co<sub>7</sub> (czysty oraz domieszkowany palladem i rodem) oraz związki typu RE<sub>6</sub>M<sub>2-x</sub>Si<sub>3</sub>, gdzie RE=La, Nd; M=Co, Ni. Te ostatnie związki domieszkowano również Gd, Y oraz La. Wspólną cechą wszystkich tych materiałów jest ich struktura krystaliczna, analogiczna do związku Ho<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>.

Związek Y<sub>9</sub>Co<sub>7</sub> jest niezwykle ciekawy, ze względu na współlistnienie w nim nadprzewodnictwa i magnetyzmu. Już 40 lat temu profesor Andrzej Kołodziejczyk odkrył te niezwykle właściwości dla bardzo podobnej stechiometrii - Y<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>. Później profesor Groover odkrył, że materiał ten w rzeczywistości ma stechiometrię bliższą Y<sub>9</sub>Co<sub>7</sub>. Od tego czasu ukazało się kilkadziesiąt artykułów naukowych na temat Y<sub>9</sub>Co<sub>7</sub> oraz jego modyfikacji poprzez domieszkowanie i recenzowana praca doktorska wpisuje się tutaj również w te badania. W przedstawionej rozprawie doktorantka podjęła się ambitnej próby otrzymania monokryształu Y<sub>9</sub>Co<sub>7</sub> metodami topnika oraz transportu chemicznego. Gdyby udało się uzyskać monokryształ, można by przeprowadzić szereg badań dostępnych jedynie dla monokrystalicznych próbek i być może dokładnie wyjaśnić współlistnienie fazy magnetycznej oraz nadprzewodzącej oraz właściwości anizotropowe Y<sub>9</sub>Co<sub>7</sub>. Wcześniej nikomu się to nie udało, i niestety autorka recenzowanej pracy również nie dokonała tutaj przełomu, dlatego badane przez autorkę próbki były polikrystaliczne. Postanowiła ona jednak poprawić ich jakość poprzez zbadanie różnych schematów wygrzewania próbek, po ich wcześniejszej syntezy w piecu łukowym. W pracy doktorskiej podanych jest kilka schematów wygrzewania, które autorka testowała pod kątem uzyskania najlepszych próbek, gdzie kryterium ich jakości był stosunek oporu w temperaturze pokojowej do oporu resztkowego (RRR). Autorka nie przedstawiła w pracy doktorskiej uzasadnienia dlaczego te schematy wyglądały tak a nie inaczej. Dlaczego ogrzewano próbki przez konkretną ilość czasu w określonej temperaturze a potem wybierano inną temperaturę. Myślę, że można by to uzasadnić pokazując diagram fazowy Y-Co który jest znany w literaturze.

Z treści pracy doktorskiej, można wnioskować że autorka samodzielnie zajmowała się syntezą badanych materiałów metodą topienia w piecu łukowym oraz badaniem właściwości fizycznych na wielofunkcyjnym przyrządzie badawczym PPMS. Na tym ostatnim prowadziła standardowe badania takie jak pomiary w funkcji temperatury i pola magnetycznego takich wielkości jak opór elektryczny, ciepło właściwe, namagnesowanie czy podatność magnetyczna.

Trójskładnikowe szeregi zawierające krzem po udanej syntezie i analizie dyfrakcyjnej badane były wyłącznie na PPMSie (brak tu np. analizy powierzchni technikami mikroskopowymi lub prób wyjaśnienia właściwości badanych materiałów przy użyciu obliczeń struktury elektrycznej opartych o teorię funkcjonału gęstości).

W stosunku do o wiele ciekawszego związku  $Y_9Co_7$  autorka wykonała badania we współpracy z kilkoma ośrodkami zagranicznymi co umożliwiło wykorzystanie pewnych mniej popularnych technik badawczych takich jak:

- Pomiar spektroskopii kontaktu punktowego (Andreeva) we współpracy z dr. Jianem Wangem oraz dr. Jiawei Luo (Uniwersytet w Pekinie oraz Centrum Innowacyjnych Materiałów Kwantowych w Pekinie). Te pomiary, potwierdziły przejście do stanu nadprzewodzącego w okolicach 3 K. Przedstawione są wyniki badań dwóch próbek i wyniki uzyskane poniżej temperatury krytycznej dla tych dwóch próbek (zależność  $dI/dV$ ) jakościowo się różnią, pierwsza próbka ma dwa maksima w krzywej  $dI/dV$  a druga ma jedno maksimum co autorka tłumaczy niekonwencjonalnym charakterem nadprzewodnictwa w drugiej próbce.
- Pomiar proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej na źródle synchrotronowym w Argonne National Lab, w USA. Autorka pisze, że wyniki te powstały podczas współpracy z prof. Robertem J. Cava oraz dr Elizabeth Feverston w trakcie 5-miesięcznego stażu na Uniwersytecie w Princeton (zdanie w pracy jest tak sformułowane że nie do końca jest jasne kto był na tym stażu). Celem tych pomiarów była dokładniejsza analiza struktury  $Y_9Co_7$  pod kątem możliwości wystąpienia faz obcych lub nadstruktur. Autorka porównując dopasowanie dyfraktogramów rozważa trzy modele - bazową komórkę, komórkę potrojona wzdłuż osi  $c$  oraz model w którym parametr sieci  $a$  jest powiększony o czynnik  $\sqrt{3}$ . Ten trzeci model nie był wcześniej rozważany w literaturze. Autorka jest zdania że jest on lepszy od wcześniej rozważanych, gdyż indeksuje większość dodatkowych refleksów, niestety w dalszej części rozdziału pisze, że w pracy doktorskiej używa bazowego modelu komórki elementarnej (nie powiększonej) tłumacząc to tym, że dodatkowe indeksy nie są widoczne na dyfraktometrach laboratoryjnych. W opublikowanych przez doktorantkę artykułach naukowych również nie znalazłem tych wyników.
- Pomiar oporu w wysokich polach magnetycznych (do 40 T) we współpracy z dr Marcelo Jaime oraz dr. Joe D. Thompsonem (Laboratorium Los Alamos, USA). Pomiar te pozwoliły zaobserwować, że opór nie nasycy się w wysokich polach, lecz niemal liniowo wzrasta. Są widoczne pewne fluktuacje, jednak analiza częstotliwości tych fluktuacji nie pozwala się tu doszukać efektu Shubnikova-de Haasa, a same fluktuacje są tłumaczone przez doktorantkę niedoskonałościami techniki badawczej.
- Pomiar oporu w wysokich ciśnieniach wykonane we współpracy z dr. Vladimirem Sidorem (Uniwersytet w Virgini, USA) i dr. Joe D. Thompsonem (Los Alamos, USA). Temperatura krytyczna rośnie ze wzrostem ciśnienia, a opór resztkowy (w stanie normalnym) wykazuje minimum dla 3.5 GPa, co można wiązać z ekstrapolowanym zanikiem ferromagnetyzmu dla podobnego ciśnienia (wcześniej zauważono że temperatura uporządkowania magnetycznego maleje ze wzrostem ciśnienia).

Autorka badała również wpływ podstawiania rodem i palladem  $Y_9Co_7$  na właściwości magnetyczne i opór badanych materiałów. Zgodnie z oczekiwaniami domieszkowanie niszczy nadprzewodnictwo w badanych szeregach. Związek  $Y_9Co_7$  i jego wariacje są od ponad 40 lat badane, więc te zaawansowane badania były niewątpliwie niezbędne aby wniesić coś nowego do naszego rozumienia współistnienia ferromagnetyzmu i nadprzewodnictwa w tym materiale i mieć szanse na opublikowanie tych wyników w dobrych czasopismach. Nie znalazłem jednak w publikacjach autorki wyników dla  $Y_9Co_7$  pochodzących z pomiarów synchrotronowych, pomiarów w wysokich polach magnetycznych czy pod ciśnieniem. Mimo braku spektakularnych rozstrzygnięć wynikających z tych pomiarów, uważam je za najbardziej wartościową część recenzowanego doktoratu, chociaż badania ponad 25 różnych składów związków na bazie krzemu i metali ziem rzadkich pochłonęły na pewno dużo więcej indywidualnej pracy autorki.

Drugą część pracy doktorskiej stanowią badania związków trójskładnikowych na bazie krzemu i pierwiastków ziem rzadkich o ogólnej stechiometrii  $RE_6M_{2-x}Si_3$ , gdzie  $RE=La, Nd$ ;



M=Co, Ni, gdzie przebadano co najmniej 25 próbek o różnych składach. Badania miały standardowy schemat - analizowano dyfraktogramy, pomiary oporu elektrycznego, ciepła właściwego i namagnesowania w funkcji temperatury i w niektórych przypadkach pola magnetycznego. W czasie badań zauważono, że:

- Próbki  $\text{La}_6\text{Co}_{1.65}\text{Si}_3$  oraz  $\text{La}_6\text{Ni}_{1.65}\text{Si}_3$  nie wykazują nadprzewodnictwa powyżej 1.8 K.
- Analogiczne próbki zawierające Nd zamiast La są ferromagnetyczne z  $T_C \sim 83$  K i również nie wykazują nadprzewodnictwa.
- Dla  $\text{Nd}_6\text{Ni}_{1.65}\text{Si}_3$  neodym podstawiano itrem, dla  $\text{Nd}_6\text{Co}_{1.67}\text{Si}_3$  neodym podstawiano itrem, lantanem i gadolinem. Dla tego ostatniego przypadku anomalie magnetyczne zaobserwowano oczywiście w wyższych temperaturach, rzędu 150 K. Dla próbek z La zaobserwowano poniżej 6 K nadprzewodnictwo, będących rezultatem wytrącania się niewielkich ilości lantanu. Niemagnetyczne podstawienia itrem i lantanem obniżyły oczywiście temperaturę magnetycznego przejścia fazowego.

Temperatury przejścia magnetycznego zostały określone metodą wykresów Arrota, natomiast wysokotemperaturowa część ciepła właściwego została porównana z prawem Dulonga-Petita. We wstępie autorka poświęciła trochę miejsca opisowi modeli Einsteina i Debye'a (dla ciepła właściwego), więc szkoda że nie dopasowała do posiadanych wyników tych modeli. Czasami pewien zauważalny wkład do ciepła właściwego, poniżej temperatury Debye'a daje pole krystaliczne. Ciekawe byłoby zbadanie tego w odniesieniu do badanych materiałów. Ewentualne wytrącenia lantanu dobrze byłoby sprawdzić technikami mikroskopowymi (np. spektroskopią masową jonów wtórnych, zwykła skaningowa mikroskopia elektronowa może tu nie wystarczyć). W sumie badania i analizy właściwości tych związków wydają się być wykonane poprawnie.

Jeśli chodzi o układ pracy, to po określeniu celu pracy i krótkim wstępie są opisane metody eksperymentalne używane w pracy. Opisano podstawy teoretyczne zastosowanych metod pomiarowych i modeli teoretycznych związanych ze strukturą krystaliczną (dyfrakcja rentgenowska), właściwościami magnetycznymi (prawo Curie, wykresy Arrota, pomiary podatności techniką rezonansową z diodą tunelową), oporem elektrycznym (tutaj jest dość ubogi opis właściwie jedynie oporu resztkowego), ciepło właściwe (model Einsteina i Debye'a, prawo Dulonga-Petita) oraz podstawy spektroskopii kontaktu punktowego.

Zasadnicza część pracy, składająca się z części poświęconej związkowi  $\text{Y}_9\text{Co}_7$  oraz z części poświęconej związkowi trójskładnikowemu ma układ taki, że na początku autorka omawia dotychczasowy stan wiedzy, a następnie opisuje wyniki uzyskane różnymi technikami badawczymi. Bardzo mi się podoba, że na końcu każdej sekcji dokładnie pisze gdzie i przez kogo dane badania były prowadzone. Brakuje natomiast na końcu każdej z tych dwóch części osobnego podsumowania, bo mają one jednak inny charakter. Na końcu pracy znajduje się natomiast ogólne podsumowanie (1.5 strony), gdzie związkowi  $\text{Y}_9\text{Co}_7$  przypada 2/3 tekstu, a pozostałym szeregiem dwa krótkie akapity (w tym jeden poświęcony syntezie tych związków). Można, więc odnieść wrażenie że praca składa się z dwóch niezbyt przystających do siebie części, które łączy jedynie podobna struktura krystaliczna badanych materiałów. Ta druga część, która na pewno pochłonęła większość nakładu pracy autorki nie została jakoś merytorycznie powiązana w rozprawie z pierwszą częścią.

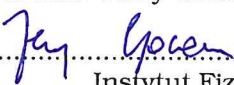
Sam układ pracy jest logiczny i przejrzysty. W warstwie tekstowej praca jest napisana w sposób poprawny i poza pomniejszymi niedociągnięciami edytorskimi (np. brak referencji [8] we wstępie) jest napisana dość starannie. Natomiast, zdecydowanie odstają od tego standardu rysunki zamieszczone w pracy, które sprawiają wrażenie pośpiesznie skopiowanych z opublikowanych artykułów naukowych. Praca napisana jest w języku polskim, ale rysunki mają angielskie opisy. Jednostki, które dotyczą przedstawianych wielkości oraz opisy osi czasami mają anglosaską konwencję z okrągłymi nawiasami, a czasami polską z kwadratowymi (np. rysunki 7.1 i 7.2), jednak większość opisów jest w języku angielskim. Rysunki są też niestarannie przeskalowane co powoduje, że są nieczytelne (np. rysunek 5.2). Praca ma 166 stron i 132 referencje literaturowe.

Doktorantka jest współautorem relatywnie bardzo dużej liczby artykułów naukowych, jak na ten etap kariery akademickiej – według bazy Scopus na grudzień roku 2020 jest to 19 artykułów. Tylko dwa z tych artykułów opublikowane odpowiednio w Intermetallics (gdzie

doktorantka jest pierwszym autorem) oraz w Journal of Physics – Condensed Matter są bezpośrednio związane z przedłożoną rozprawą doktorską. Jest też pierwszym autorem w dwóch artykułach (w Physica C i w Materials Research Express) poświęconych związkom o stechiometrii 1:3, które mają pewne podobieństwa w strukturze krystalicznej (obecność graniastosłupów o podstawie trójkąta) do rozważanych w rozprawie doktorskiej materiałów. Te 19 artykułów powstało we współpracy międzynarodowej z wieloma innymi badaczami, dzięki czemu ma już ponad 130 cytowań, pomimo że pierwsza praca autorki ukazała się w 2016 roku. Z punktu widzenia wskaźników bibliometrycznych doktorantka ma więc imponujące wyniki.

W podsumowaniu, stwierdzam że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Pani mgr. inż. Judyty Strychalskiej-Nowak pt. "Synteza i badanie właściwości wybranych związków o strukturze  $\text{Ho}_4\text{Co}_3$ " spełnia wszystkie zwyczajowe i ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim i wnioskuję do Rady Naukowej Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej o dopuszczenie Pani mgr. inż. Judyty Strychalskiej-Nowak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Jerzy Goraus

  
.....  
Instytut Fizyki  
Augusta Chełkowskiego  
Uniwersytet Śląski