

Wpłynęło dnia 02.01.2017

L. dz. 01/WFT.MS/SN/2017

Zał. ....

Kraków, dn. 29 grudnia 2016 r.



UNIWERSYTET  
JAGIELLOŃSKI  
W KRAKOWIE

Instytut Fizyki

im.

Mariana Smoluchowskiego

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Michała Winiarskiego zatytułowanej: „Synthesis and physical properties of selected  $RT_2Al_{20}$  intermetallic compounds (R-rare earth and actinide metals, T – transition metals)”, pod kierunkiem dr hab. inż. Tomasza Klimczuka (profesora PG), przedłożona Radzie Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej**

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska jest w formie pełnotekstowej, tj. nie stanowi zbioru prac oryginalnych wraz z ich omówieniem. Oznacza to dla mnie, że przedyskutuję ją rozdział po rozdziale, a następnie przejdę do konkluzji ogólnych.

Już na początku uwagi techniczne. Wolałbym, żeby pierwsza strona rozprawy była w języku polskim, ponieważ powinna ona zawierać tytuł i autora (wraz z tytułem zawodowym) oraz stwierdzenie, że jest to rozprawa doktorska. Rozumiem, że odpowiednie przepisy są tu niedostatecznie skonkretyzowane, ale dobrze jest zachować pewne ugruntowane zwyczaje. Poza tym, trochę utrudniającym czynnikiem jest brak oznaczenia liczbowego w sekcjach, podsekcjach, itd., gdyż jest mi trudniej odnosić się do poszczególnych tematów. Ale to już kwestia gustu, aczkolwiek styl ściślejszy jest moim zdaniem lepszy. Poza tym, brakuje mi jasnego stwierdzenia, który atom jest tym rezonującym w klatce. W oryginalnym przypadku Davida Caplina et. al., związku wiadomo, że chodzi o wanad. Ale w przypadku  $CeCr_2Al_{20}$ , można przypuszczać, że chodzi o cer. Tutaj znowu uwaga ogólna: doktorant zwykle myśli, że rozprawa jest dla specjalistów. Dobra rozprawa ma się przydać szerszemu kręgowi, a minimalnie następnym doktorantom/magistrantom w zespole czy instytucie. Nie ma co marnować takiego dużego wysiłku tylko w celu zakończenia jednej rozprawy.

#### **Introduction (w zasadzie rozdział I rozprawy):**

Doktorant wspomina o znaczeniu materiałów „klatkowych” (komórkowych?) jako potencjalnych materiałów termoelektrycznych. Tutaj od razu pojawia się pytanie czy jest to spowodowane tym, że niskoenergetyczne (prawie bezdyspersyjne?) wzbudzone mody optyczne atomów rezonujących pochłaniają dużo ciepła, i tym samym ograniczają transport energii poprzez układ? Rozumiem, że głównym celem rozprawy jest przebadanie wybranych materiałów klatkowych (także domieszkowanych) pod względem ich właściwości nadprzewodzących i magnetycznych.

adres IF UJ:

ul. St. Łojasiewicza 11

PL 30-348 Kraków

tel. +48(12) 664-47-03

fax +48(12) 664-49-06

e-mail: fizyka@uj.edu.pl

## Rozdział I: Nadprzewodnictwo $RV_2Al_{20}$ :

Na początku: wykazanie skandu (Sc) jako ziemi rzadkiej to chyba pomyłka? Rozdział II został częściowo opisany w publikacji: M. Winiarski et al., Phys. Rev. B **93**, 134507 (2016), w którym głównym celem badań jest fizyczny wpływ wibracji rezonujących atomów uwięzionych w komórce na nadprzewodnictwo, co jest ciekawym efektem, gdyż pozwala na przedyskutowanie roli tych modów w procesie parowania się elektronów. Wkład doktoranta polegał przede wszystkim na syntezie serii próbek polikrystalicznych związków ze skandem, lantanem, lutetem, wanadem i glinem, które następnie były analizowane krystalograficznie z pomocą analizy Rietvelda. Jako teoretykowi trudno mi ocenić wpływ faz domieszkowych na badane następnie próbki, w których wystąpiło nadprzewodnictwo.

Interesującą pod tym względem jest panel stanowiący rys. 12 (str. 29). Mam tutaj kilka oczywistych uwag krytycznych. Pierwsza, techniczna: brak opisu osi współrzędnych na każdym rysunku. Druga, ważniejsza: wyznaczenie temperatury krytycznej na podstawie tzw. onsetu diamagnetyzmu uważam za niedokładne. Dopiero rys. 15 rozjaśnia mi sytuację. Nota bene, rys. 13 (nomen omen) nie zawiera żadnej istotnej informacji co do temperatury przejścia w stan nadprzewodzący, a nie wiem w jakim stopniu zaznaczony względny stosunek oporu (oś rzędna) stanowi o jakości próbki. Proszę o wyjaśnienia. Rozumiem także, że związek z lutetem stanowi oryginalne osiągnięcie doktoranta. Mam jednak pytanie: czy praktycznie ta sama temperatura przejścia ( $\sim 0.5$  K) w związkach z itrem i Lu świadczy o tym, że rola tych atomów jest praktycznie taka sama? Z drugiej strony, dlaczego skand nie mający praktycznie elektronów 3d ma temperaturę przejścia prawie dwa razy wyższą, niż reszta, a związek z La, który praktycznie nie ma elektronów 4f, jest nienadprzewodzący? Wydaje mi się, że tutaj detale strukturalne i składu odgrywają rolę, a nie natura rezonujących atomów. Rolę też może odgrywać fakt, że atom skandu jest dużo lżejszy niż atomy ziem rzadkich, zwłaszcza lutetu. Czy mam rację?

Ciekawe jest wyznaczenie nieciągłości ciepła właściwego  $\Delta c/\gamma T_c$ . Moje zgrubne oszacowanie z rys. 19 daje wartości około dwukrotnie wyższe, niż te podane przez doktoranta. Gdzie popełniłem błąd? Prosiłbym o dokładne wyjaśnienie rys. 16. Także wniosek wyciągany z rys. 17 wydaje mi się niezrozumiały, gdyż nie rozumiem dlaczego  $c_p/T$  winno być funkcją kwadratową aż do  $\theta_D/50$ . Na jakiej podstawie autor wyciąga swoje wnioski? Czy próbował testować pełną formułę Debey'a na ciepło właściwe, tj. w oparciu o fakt, że temperatura Debey'a jest dobrze określona tylko dla  $T \ll Q_D(0)$ ? Co z wkładem od wzbudzeń rezonansowych (Einsteina) w klatce dla tych „Einstein solids”?

Część druga rozdziału I zawiera badania teoretyczne struktury elektronowej i spektrum fononowego dla tej klasy związków (praca w kooperacji z dr. Bartłomiejem Wiendlochą i dr Małgorzatą Sternik). Szkoda, że w Tabeli 7 autor nie wypisał danych doświadczalnych  $\gamma$  (musałem je szukać w tekście). Zgodność jest na poziomie 30-50%, co mnie nie dziwi. Przypisywanie odchyłki pomiędzy wartościami doświadczalną a teoretyczną wartości stałej sprzężenia elektron-fonon jest możliwe tylko w sytuacji, gdy wkład oddziaływania pomiędzy elektronami można zaniedbać. Rozumiem zatem, że stosunkowo duża wartość  $\gamma$  jest wartością na mol związku. Zatem jeśli podzieli się ją przez 20 (zawartość Al), to dostanie się standardową wartość  $\gamma$  dla gazu elektronowego,  $\gamma \lesssim 1\text{mJ/K}^2$  mol Al. Czy zatem cała skomplikowana maszyneria obliczeń przedstawiona na str. 41-55 była potrzebna do celów pracy? Dla mnie najistotniejszym jest, że wnioski wypływające z formuły McMillana (8) i Tabeli 7 są zgodne, co świadczy o prostym BCS-owskim charakterze tego nadprzewodnictwa. Oczywiście, doceniam fakt, że doświadczalnik poparł swoje wyniki wynikami numerycznymi z teorii pasmowej, ale ich użyteczność jest według mnie tutaj ograniczona. Wyniki doświadczalne mówią same za siebie. Proszę tutaj o naświetlenie sytuacji. Czy główny wkład w tych „kryształach Einsteina” pochodzi jednak od anharmonizmu w spektrum fononów akustycznych, a nie od fononów optycznych? Krzywe gęstości stanów (rys. 20, 21) przemawiają na korzyść fononów optycznych. Także, wyniki przedstawione na rys. 23 mówią o wkładzie niskoenergetycznych fononów optycznych o charakterystycznej energii poniżej 1meV, o czym świadczy dobitnie obecność maksimum dla temperatury około 5K na każdej z tych krzywych. Poza tym, kompletnie nie rozumiem zasadniczej rozbieżności pomiędzy wartością teoretyczną temperatury przejścia do stan nadprzewodzącego (por. Tabela 11) z wartościami obserwowanymi. Mam wątpliwości, czy jest to tylko okoliczność, że małe odchyłki wartości stałej sprzężenia powodują zasadnicze odchyłki w wartościach  $T_c$ , gdyż są one systematycznie bardzo zaniżone dla wszystkich badanych związków.

## **Rozdział II: Własności magnetyczne związków $\text{RT}_2\text{Al}_{20}$ (R=Ho, Er).**

Niniejszy rozdział bazuje częściowo na publikacji: M. Winiarski et al., J. Solid St. Chem. **245**, 10-16 (2017). Tutaj część wyników została otrzymana w oparciu o syntezę próbek *monokrystalicznych*  $\text{ErV}_2\text{Al}_{20}$ . Otrzymane próbki były charakteryzowane, podobnie jak poprzednio, w oparciu o pomiary podatności magnetycznej, ciepła właściwego oraz oporności elektrycznej, w oparciu o gotową aparaturę typu PPMS. Także, podobnie jak w poprzednim rozdziale, parametry struktury krystalicznej otrzymano z dopasowania profili Rietvelda, a wyniki potwierdziły dobrą jakość badanych próbek. Jest to dobre osiągnięcie doktoranta.

Wyniki podatności magnetycznej dostarczyły dowodu, że związek  $\text{ErV}_2\text{Al}_{20}$  jest paramagnetykiem z prawem Curie-Weissa, obowiązującym aż do 1.95K, a wyznaczony moment magnetyczny jonu  $\text{Er}^{3+}$  zgadza się z dokładnością do 5% z jego wartością atomową. Występują w tym związku słabe ( $\sim 0.5\text{K}$ ) oddziaływania antyferromagnetyczne. Podobne własności występują dla innych badanych związków holmu z tytanem, wanadem i chromem. Świadczą one o tym, że jony ziemi rzadkiej są rzeczywiście izolowane elektronowo od reszty układu, natomiast jony metali przejściowych tracą swoje momenty powłoki 3d ze względu na stosunkowo wysoką koncentrację nośników tworzących praktycznie gaz elektronowy. Jedna drobna uwaga: wartości  $\chi_0$  powinny być dodane do wartości  $\chi(T)$  opisanej wzorem (19).

Jeśli chodzi o zależności temperaturowe oporności elektrycznej, to świadczą one o rozproszeniu elektronów na fononach Einsteina (zlokalizowanych niskoenergetycznych modach optycznych). Dopasowana wartość temperatury Einsteina różni się znacznie od tej, która można oszacować dla wcześniejszych związków nadprzewodzących (tu: 35K, tam  $\sim 10\text{K}$ ). Nie rozumiem ważności wyrazu  $\sim AT^2$  w formule (22), skoro te układy zachowują się jak układy z bardzo niską wartością  $\chi_0$  (jeśli weźmie się ją, podobnie jak poprzednio na mol Al., por. Tabela 15). Dokładne dane zależności temperaturowej ciepła właściwego potwierdzają zaproponowany obraz układu fononów Einsteina, akustycznych i niskiej wartości elektronowego ciepła właściwego.

Jako oryginalne osiągnięcie doktoranta należy tutaj wymienić syntezę nowych związków z holmem i erbem. Własności termoelektryczne tych związków mogą być ciekawe, ale nie zostały omówione w tej rozprawie. Natomiast, trudno się spodziewać wpływu modów wibracyjnych na własności magnetyczne jonów ziemi rzadkich, gdyż dotyczą one innych skali energii: 0.5K dla własności magnetycznych i 5÷10K dla własności sieciowych. Spiny 4f pochodzące od Ho czy Er są więc już całkowicie niezależne od siebie i od drgań einsteinowskich w temperaturze 10K. Czy można to tak zinterpretować?

### **Rozdział III: Synteza i własności związków $\text{A}_x\text{V}_2\text{Al}_{20}$ z jonami aktywnymi**

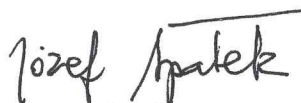
Autor zaczyna dyskusję od wykresu Hilla, który jednakże tutaj niestosowny, jak się okazuje na podstawie szczegółowych pomiarów magnetycznych, por. rys. 47 oraz 51. Wydaje się to wynikać z faktu, iż nie tylko rozmiar powłoki 4f, ale także 5f jest dużo mniejszy od rozmiaru klatki, w której jony 4f lub 5f są uwięzione (por. rys. 48, 49). Jedynie w silnym polu magnetycznym te jony mogą dawać wkład do ciepła właściwego typu Schottky'ego, co byłoby uzupełniającym pomiarem do tych przedstawionych. Osiągnięciem doktoranta jest tutaj synteza nowych układów z plutonem, uranem i neptunem.

#### Rozdział IV: Efekty niestechiometryczności Sc w związku $Sc_xV_2Al_{20}$

W tym rozdziale omówiono wpływ substechiometrii skandu w nominalnym związku  $ScV_2Al_{20}$  i stwierdzono szereg anomalii, a w szczególności obecność nadprzewodnictwa w  $Sc_{0.1+0.2}V_2Al_{20}$  oraz  $Hf_{0.1}V_2Al_{20}$ . Otrzymane wyniki nie różnią się w zasadniczy sposób od tych otrzymanych w rozdziale I. Można zatem powiedzieć, iż ze względu na klatkowe uwięzienie jonów metali przejściowych, lantanowców i aktynowców nie obserwuje się zasadniczych zmian w porównaniu z układami, dla których taki atom jest niemagnetyczny (czyli dla Sc, Y, La), poza oczywistą obecnością nieuporządkowanych momentów magnetycznych w przypadku Ce, Ho, Er, itp. Stanowią zatem dobrze wydzieloną klasę związków o skomplikowanej strukturze krystalicznej, ale o stosunkowo prostych własnościach elektronowych, gdyż dominujący wkład do gazu elektronów przewodnictwa wnoszą elektrony walencyjne pochodzące od glinu.

#### Podsumowanie

Przedstawiona mi do oceny rozprawa doktorska stanowi przyczynek na pograniczu fizyki ciała stałego i kwantowej inżynierii materiałowej. Doktorant wywiązał się z założonego tytułu rozprawy w sposób właściwy. Rozprawa zawiera przede wszystkim syntezę nowej klasy związków, badania ich właściwości strukturalnych i elektronowych, a także obliczenia struktury elektronowej i spektrum fononowego w przypadku układów nadprzewodzących. Pomimo tego, iż rozprawa zawiera pewne drobne niedociągnięcia techniczne, o których nie będę tutaj pisał uważam, że rozprawa spełnia w pełni wymogi stawiane w odpowiedniej ustawie pracom doktorskim i wnioskuje do Rady Wydziału Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej o podjęcie dalszych kroków w tym przewodzie doktorskim.



Józef Spątek

profesor zwyczajny nauk fizycznych