

dr hab. inż. Artur Błachowski, prof. UP
Laboratorium Spektroskopii Mössbauerowskiej
Instytut Fizyki
Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie
artur.blachowski@up.krakow.pl

Kraków, 2020-09-18
POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

Wpłynęło dnia 23.09.2020
L. dz. 5011/FTiHS/SM/2020
Zał. —

RECENZJA ROZPRATY DOKTORSKIEJ

autor rozprawy

mgr inż. Zuzanna Ryżyńska

tytuł rozprawy:

„Synthesis and physical properties of selected intermetallic endohedral cluster compounds”

„Synteza i właściwości fizyczne wybranych międzymetalicznych związków klastrowych”

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Zuzanny Ryżyńskiej opisuje syntezę oraz wybrane właściwości fizyczne szeregu związków międzymetalicznych o strukturach klastrowych. Zawiera również wyniki obliczeń struktur elektronowych tych związków wykonane w oparciu o teorię funkcjonału gęstości (DFT). Rozprawa została zrealizowana na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej pod opieką prof. dr hab. inż. Tomasza Klimczuka jako promotora, natomiast promotorem pomocniczym był dr inż. Michał Winiarski. Celem badań, których owocem jest recenzowana rozprawa, było poszukiwanie nowych nadprzewodników. Syntezowane, przebadane i opisane w rozprawie związki klastrowe to: $RuAl_6$, Zr_5Al_4 , Os_4Al_{13} , $PdGa_5$, M_2Al_9 (gdzie $M = Co, Rh, Ir$), MCo_2Al_9 (gdzie $M = Sr, Ba, Eu$) oraz $RE_3Ni_5Al_{19}$ (gdzie $RE = Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$). Część związków była dotychczas nieznaną, a wszystkie pozostałe słabo przebadane, przynajmniej pod kątem wyników przedstawionych w rozprawie. W pierwszych czterech z nich odkryto zjawisko nadprzewodnictwa z maksymalną temperaturą krytyczną (T_c) sięgającą 5,29 K dla Os_4Al_{13} oraz odpowiednio 1,21 K dla $RuAl_6$, 1,82 K dla Zr_5Al_4 , i 1,60 K dla $PdGa_5$. Badania skoncentrowano na związkach międzymetalicznych zawierających glin, które są analogami przebadanych wcześniej związków z galem, wykazujących zależność temperatury krytycznej nadprzewodnictwa od wybranych właściwości elektronowych, fononowych i strukturalnych do których odnoszą się empiryczne reguły Matthias'a, co było motywacją do podjęcia badań.

Rozprawa została podzielona na dziesięć zasadniczych rozdziałów, z czego siedem zatytułowanych zgodnie ze wzorami chemicznymi badanych związków, zawiera zasadnicze i oryginalne wyniki badań. Stanowią one dość niezależne i raczej niepowiązane ze sobą opisy właściwości poszczególnych związków. Dwa pierwsze rozdziały rozprawy oparte są na danych literaturowych i zawierają dość szczegółowy wstęp do realizowanej tematyki badawczej. Pierwszy dotyczy struktury krystalicznej związków klastrowych, ze szczególnym uwzględnieniem związków z galem, również nadprzewodników o maksymalnej $T_c = 9,8$ K dla Mo_8Ga_{41} . Rozdział ten wskazuje na motywację podjętych w ramach rozprawy badań wynikającą z zaobserwowanej w związkach z galem zależności nadprzewodnictwa od liczby elektronów walencyjnych oraz od strukturalnej formy łączenia klastrow. Rozdział drugi przedstawia opis metod syntezy związków z glinem zarówno w formie monokryształów, jak i polikrystalicznej. Następnie Autorka opisała metody eksperymentalne wykorzystane w badaniach opierając się na przykładach zaczerpniętych z literatury, głównie autorstwa grupy badawczej w której realizowała swoje badania. Dość szczegółowo zostały opisane metody pomiaru podatności magnetycznej i namagnesowania, oporu elektrycznego oraz ciepła właściwego, ze szczególnym uwzględnieniem interpretacji uzyskanych danych pod kątem

parametrów nadprzewodnictwa oraz magnetycznych przejść fazowych. Ta część rozprawy ma również walor dydaktyczny, przydatny dla młodych badaczy realizujących podobne badania. Pod koniec rozdziału drugiego znajduje się wzmianka o zastosowanych metodach DFT do obliczeń struktur elektronowych przebadanych związków. Jest ona dość krótka i zwięzła, chociaż ujęta w dwóch podrozdziałach 2.2.3.4 i 2.3 o tych samych tytułach „Electronic structure calculations”, czego ze względów przejrzystości edytorskiej być może można było uniknąć.

Kolejne siedem rozdziałów stanowi systematyczny opis wyników badań poszczególnych związków. Wyniki uzyskane dla każdego przebadanego związku przedstawione są w rozprawie w szczegółowy, systematyczny i przejrzysty sposób zgodnie z następującym szablonem opisu: 1) jeżeli związek był wcześniej badany, to przedstawiono krótkie odniesienie do literatury, 2) analiza diagramu fazowego i opis metody syntezy, 3) struktura krystalograficzna, stałe sieci wyznaczone z dyfrakcji rentgenowskiej, 4) pomiary magnetyczne – podatność ZFC i FC, magnetyzacja w funkcji pola i temperatury, wyznaczenie pól krytycznych, 5) pomiary transportowe – wyznaczenie długości koherencji Ginzburga-Landaua i Londonowskiej głębokości wnikania, górne pola krytycznego, 6) ciepło właściwe – wyznaczenie temperatury Debye’a i Einsteina, współczynnika Sommerfelda i gęstości stanów na poziomie Fermiego, rozróżnienie pomiędzy nadprzewodnictwem I i II rodzaju, 7) porównanie wartości wybranych parametrów wyznaczonych eksperymentalnie z wartościami wyznaczonymi w oparciu o obliczenia DFT, 8) dyskusja otrzymanych wyników zwierająca m.in. odniesienie do reguł Matthias’a dla nadprzewodników. Dla każdego punktu wyniki zobrazowano w formie starannie przygotowanych wykresów i rysunków oraz w przejrzystych tabelach. Można znaleźć również tabelaryczne porównania do zaczerpniętych z literatury wyników dla innych związków klastrowych (np. ReAl_6 , $\text{ScV}_2\text{Al}_{20}$, VAl_{10} , ReGa_5) chociaż szkoda, że Autorka nie przedstawia wniosków wynikających z tych porównań.

Drobnym edytorskim niedopatrzeniem jest stosowany gdzieś przez Autorkę podwójny sposób zapisu wzorów chemicznych np. RuAl_6 i Al_6Ru (w szczególności ten drugi przy odniesieniu do cytowanych publikacji, w których autorzy wykorzystują przyjętą regułę Hilla tworzenia wzorów sumarycznych dla międzymetalicznych związków nieorganicznych zgodnie z alfabetycznym porządkiem). Dla wspomnianego związku wyznaczono temperaturę krytyczną z pomiarów podatności magnetycznej $T_c = 1,25$ K, ciepła właściwego $T_c = 1,21$ K oraz z oporu elektrycznego $T_c = 1,40$ K. Nieco większą wartość wyznaczoną z pomiarów transportowych tłumaczy Autorka odwołując się do efektu nadprzewodnictw powierzchniowego. Szkoda, że nie pojawia się wyjaśnienie o który efekt chodzi. Natomiast nieco mniejsza wartość T_c dość często wyznaczana z pomiarów magnetycznych względem T_c wyznaczanej z pomiarów elektrycznych może być efektem opóźnienia obserwacji zjawiska Meissnera-Ochsenfelda względem poprzedzającego go zjawiska zaniku oporu elektrycznego. Podobne relacje pomiędzy T_c wyznaczanymi z różnych metod zaobserwowała Autorka dla wszystkich czterech przebadanych przez Nią związków. Chociażby dla związku Zr_5Al_4 , najpierw Autorka podaje $T_c = 1,94$ K wyznaczoną z pomiarów magnetycznych, chociaż wydaje się, że jest to tzw. T_c -onset. Następnie usprawiedliwia brak korekty wyników podatności przedstawionych na rysunku 33 o czynnik demagnetyzacji brakiem pełnego nadprzewodnictwa w najniższej zmierzonej temperaturze 1,68 K, chociaż kształt krzywej i wartości dwóch podatności zmierzonych w najniższych temperaturach wskazują na nasycenie. Ostatecznie Autorka przyjmuje z pomiarów transportowych, że pełny stan nadprzewodnictwa uzyskuje się dla temperatury 1,9 K, a T_c -onset = 2,1 K i $T_c = 2,04$ K. Natomiast ciepło właściwe daje tradycyjnie nieco mniejszą wartość $T_c = 1,82$ K. Podobną sytuację mamy dla pozostałych przebadanych nadprzewodników.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że trzy związki nadprzewodzące zostały przebadane w ultra-niskich temperaturach sięgających nawet poniżej 0,5 K i są to: RuAl_6 , Zr_5Al_4 i PdGa_5 .

Wymagało to współpracy z najlepiej wyposażonymi ośrodkami badań niskotemperaturowych w Polsce (Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu) i za granicą (Johns Hopkins University, USA).

Kolejne przebadane w ramach rozprawy związki opisywane od rozdziału 7 nie wykazywały już zjawiska nadprzewodnictwa, przynajmniej do najniższej badanej temperatury 1,8 K. Natomiast został w nich zbadany efekt magnetooporu objawiający się przez oscylację rezystywności w zmieniającym się polu magnetycznym, obserwowany również w efekcie de Haas-van Alphen. Zauważono, że magnetoopor wykazuje liniową zależność od pola i nie nasyca się w zakresie do maksymalnej przyłożonej wartości 9 T. Dla związków M_2Al_9 najwyższą wartość magnetooporu w niskich temperaturach odnotowała Autorka dla związku z rodem, gdzie wynosi on 830% i jest ponad 3-razy większy niż dla związku z kobaltem i 4-razy większy niż dla związku z irydem. Szkoda, że Autorka nie próbuje dociekać z czego wynika tak drastyczna różnica dla poszczególnych analogicznych układów.

Pewna nieścisłość pojawia się na stronie 67, gdzie opisywany rysunek 51 jako przedstawiający wyniki pomiarów ciepła właściwego dla nie-nadprzewodzących związków M_2Al_9 został pomyłony z rysunkiem 52. Natomiast dla Co_2Al_9 wyznaczony w publikacji [131] współczynnik Sommerfelda wynosi $\gamma = 10.3 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$, natomiast podana w rozprawie wartość $\gamma = 19 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ odnosi się do związku $Al_{10}V$. Zatem różnica z wartością uzyskaną przez Autorkę dla Co_2Al_9 nie jest tak duża jak pesymistycznie przedstawiono w rozprawie na stronie 68. Również wątpliwość rodzi przedstawiona w rozprawie literaturowa wartość temperatury Debye'a $\Theta_D = 367 \text{ K}$. Jeżeli jest to wartość obliczona na podstawie przedstawionej w publikacji [131] wartości fononowego przyczynku do ciepła właściwego $\beta = 0.195 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-4}$, to na podstawie wzoru 31 powinno być $\Theta_D = 479 \text{ K}$, czyli również znacznie bliżej wartości wyznaczonej eksperymentalnie przez Autorkę.

Kolejne badane związki z grupy MCo_2Al_9 i $RE_3Ni_5Al_{19}$ wykazują ciekawe i złożone właściwości magnetyczne ze względu na występowanie momentów *4f* lantanowców. I tak w związku $EuCo_2Al_9$ momenty Eu^{2+} porządkują się poniżej 3,5 K wzdłuż osi *c* zgodnie z wynikami kierunkowych pomiarów podatności i namagnesowania. Jednakże wydaje się, że dalsze informacje dotyczące opisu struktury magnetycznej, sprzężenia ferromagnetycznego i frustracji występującej w tym związku powinny zostać potwierdzone przez pomiary mikroskopowe np. dyfrakcję neutronów, względnie spektroskopię Mössbauera dla izotopu ^{151}Eu . Dla serii związków 3-5-19 z Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, i Er, Autorka wyznaczyła temperatury porządkowania magnetycznego momentów RE^{3+} , często w formie kolejnych przejść fazowych (nawet prawdopodobnie trzech dla Sm, Gd, Tb i Dy), z najwyższymi temperaturami sięgającymi 25 K dla gadolinu i 33 K dla terbu. Należy podkreślić, że związek $Nd_3Ni_5Al_{19}$ nie był dotychczas znany, a wszystkie pozostałe nie były badane pod kątem właściwości przedstawionych w rozprawie. Jednakże i w tym przypadku zaproponowane przez Autorkę sugestie dotyczące struktury magnetycznej wymagałyby potwierdzenia przy użyciu pomiarów neutronowych i być może doprowadziłyby do odkrycia dalszych ciekawych właściwości magnetycznych tych związków. Autorka jest tego świadoma i daje temu wyraz w zdaniu kończącym rozprawę.

Przedstawione w rozprawie opisy przeprowadzonych procedur eksperymentalnych świadczą o precyzji i staranności Autorki. Dlatego też mały niesmak pozostawia wynik rezystancji dla związku $Y_3Ni_5Al_{19}$ przedstawiony na rysunku 77, gdzie wyraźna anomalia w temperaturze około 170 K sugeruje występowanie przejścia fazowego, natomiast dowiadujemy się, że jest ona wynikiem pęknięcia żywicy epoksydowej stosowanej do mocowania doprowadzeń elektrycznych do próbki. Sugerowałbym powtórzenie pomiaru temperaturowej zależności oporu elektrycznego przed ewentualnym opublikowaniem tych wyników.

Końcowa część rozprawy zawiera 3-stronicowe zwięzłe podsumowanie i wnioski, gdzie w tabeli zostały zebrane najważniejsze wyznaczone parametry czterech odkrytych przez Autorkę nadprzewodników.

Rozprawę kończy obszerny wykaz literatury zawierający 158 pozycji i raczej już niepotrzebny spis 81 rysunków i 17 tabel.

Do drobnych uchybień edytorskich można zaliczyć powtórzenie fragmentu tekstu: "The deviation from linearity at each temperature was taken as the critical field and is plotted as a function of temperature in panel d)." na stronie 60 oraz zapis „RE⁺³” na stronie 86 i 87.

Lektura rozprawy przekonuje mnie, że doktorantka wykazała się opanowaniem metod syntezy badanych materiałów, zastosowaniem nowoczesnych i komplementarnych metod eksperymentalnych (również obliczeń teoretycznych) oraz biegłością w analizie uzyskanych wyników. Przygotowana przez Nią rozprawa doktorska jest rzetelnym opracowaniem naukowym zawierającym potężną ilość wyników eksperymentalnych dla przebadanych związków. Na podkreślenie zasługuje również bardzo dobra szata edytorska i graficzna rozprawy z wynikami przedstawionymi w formie przejrzystych i starannie przygotowanych rysunków, wykresów i tabel.

Na szczególne podkreślenie i uznanie zasługuje niezwykle imponujący dorobek publikacyjny Pani mgr inż. Zuzanny Ryżyńskiej (*panieńskie nazwisko* Sobczak). Co prawda w samej rozprawie wymienione są tylko 4 publikacje, których jest autorem, z czego 3 dotyczą wprost tematu Jej rozprawy doktorskiej i są to publikacje w renomowanych czasopismach: EPL Europhysics Letters, Chemistry of Materials, Journal of Solid State Chemistry, oraz Physical Review B. Natomiast w bazie Web of Science można znaleźć Jej dorobek na który składają się w kolejnych latach publikacje w następujących liczbach: 2016 – 1, 2017 – 3, 2018 – 5, 2019 – 4, 2020 – 5. Łącznie 18 publikacji w czasopismach o uznanej renomie naukowej takich jak np. Physical Review Materials, Journal of Physical Chemistry C, Science Advances, itp. Publikacje te dają Jej (na dzień sporządzenia niniejszej recenzji) indeks Hirscha = 5 oraz liczbę cytowań (bez autocytowań) = 75. Zatem dorobek naukowy Autorki rozprawy doktorskiej świadczy o jej zaangażowaniu, pracowitości i doświadczeniu naukowym, znacznie wykraczającym poza wymogi dla osób na tym etapie kariery naukowej.

Podsumowując stwierdzam, że niniejsza rozprawa z nadmiarem spełnia wszelkie wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Zuzanny Ryżyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Artur Blachowski

