

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

Kraków. 2021-01-18

DZIEKANAT WYDZIAŁU FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

Wpłynęło dnia 2021 -01- 26

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ 3

autor rozprawy

mgr inż. Judyta Strychalska-Nowak

tytuł rozprawy:

„Synteza i badanie właściwości wybranych związków o strukturze Ho_4Co_3 ”

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Judyty Strychalskiej-Nowak opisuje syntezę szeregu międzymetalicznych związków o heksagonalnej strukturze krystalicznej typu Ho_4Co_3 oraz badania ich wybranych właściwości fizycznych. Rozprawa została zrealizowana na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej pod opieką prof. dr hab. inż. Tomasza Klimczuka jako promotora. Celem badań, których owocem jest recenzowana rozprawa, było znalezienie optymalnych metod syntezy prowadzących do uzyskania wysokiej jakości próbek związków o strukturze Ho_4Co_3 , nowych lub znanych w literaturze jako wykazujących nieporządek lub trudnych do syntezy, oraz przebadanie ich właściwości transportowych i magnetycznych. Wybór badanych związków opierał się na zainteresowaniu Autorki, jak i grupy badawczej w której pracuje, związkami wykazującymi zjawisko nadprzewodnictwa, a w tym przypadku również współwystępowaniem nadprzewodnictwa i porządku magnetycznego. Dlatego też Autorka koncentruje pierwszą część rozprawy na wciąż tajemniczym związku Y_9Co_7 , dla którego współlistnienie nadprzewodnictwa i ferromagnetyzmu zostało odkryte w 1980 roku przez prof. Andrzeja Kołodziejczyka, a zinterpretowana podówczas stechiometria tego związku to Y_4Co_3 . Wydaje się, że dokładna stechiometria tego związku nie jest znana po dziś dzień. Autorka natomiast systematycznie badając właściwości fizycznie syntezowanych przez Nią wysokiej jakości próbek tego związku, uzyskała po raz pierwszy również próbki $\text{Y}_9\text{Co}_{7-x}\text{T}_x$ domieszkowane chemicznie metalami $4d$, to jest $\text{T} = \text{Rh}$ i Pd . Jak się okazało podstawienie znacząco modyfikuje właściwości nadprzewodzące i magnetyczne tych związków. Druga część rozprawy poświęcona jest związkom trójskładnikowym $\text{R}_6\text{T}_{2-x}\text{Si}_3$ z pierwiastkami ziem rzadkich $\text{R} = \text{La}$ i Nd oraz metalami przejściowymi $\text{T} = \text{Co}$ i Ni , również podstawianymi w pozycję R innymi lantanowcami takimi jak: Gd , La i Y . Celem syntezy tych materiałów było również poszukiwanie nowych nadprzewodników. Niestety okazało się, że nie wykazują one tego zjawiska do najniższych badanych temperatur sięgających 1,8 K. Natomiast na uznanie zasługuje staranność optymalizacji metod syntezy całych serii tych związków o różnej stechiometrii i stopniu domieszkowania. Związki $\text{R}_6\text{T}_{2-x}\text{Si}_3$ nie wykazały zjawiska nadprzewodnictwa, ale za to okazały się ciekawe pod względem właściwości magnetycznych.

Rozprawa została podzielona na 11 rozdziałów. Rozdział 1 to wstęp wprowadzający czytelnika w zagadnienie współlistnienia magnetyzmu i nadprzewodnictwa. Zjawiska wzbudzającego ogromne zainteresowanie naukowe, od którego oczekuje się wyjaśnienia mechanizmu parowania w niekonwencjonalnych nadprzewodnikach. Przywołane są tu nadprzewodniki wykazujące różne formy współlistnienia, takie jak np. ErRh_4B_4 , UGe_2 , czy UCoGe .

Rozdział 2 to opis metod eksperymentalnych stosowanych w rozprawie. Dowiadujemy się z niego o podstawach teoretycznych dyfrakcji rentgenowskiej, podatności magnetycznej, oporności elektrycznej, ciepła właściwym, spektroskopii kontaktu punktowego, jak i

poznajemy parametry zastosowanej aparatury badawczej. W szczególności z uznaniem chciałbym wspomnieć o unikalności zastosowanych w rozprawie urządzeń badawczych do których należy zaliczyć chociażby wykorzystanie synchrotronu Advanced Photon Source znajdującego się w Argonne National Laboratory (USA), czy magnesu impulsowego 50 Tesla Mid-Pulse Magnet znajdującego się w National High Magnetic Field Laboratory w Los Alamos (USA). Oczywiście gros badań zostało przeprowadzone z wykorzystaniem urządzenia PPMS znajdującego się w Politechnice Gdańskiej.

Rozdział 3 przedstawia szczegółowy opis heksagonalnej struktury krystalicznej Ho_4Co_3 oraz jej trójskładnikowego odpowiednika $\text{Ce}_6\text{Ni}_2\text{Si}_3$ wraz z przejrzystymi schematami tych struktur przygotowanymi przez Autorkę na podstawie danych literaturowych.

W rozdziale 4 zostały zebrane liczne dane literaturowe na temat badanego od prawie pół wieku związku Y_9Co_7 . Autorka w szczególności dyskutuje jakość badanych dotychczas próbek. Ważną informacją w kontekście docenienia wkładu Autorki w badania Y_9Co_7 jest informacja, że najwyższa dotychczas raportowana temperatura krytyczna tego związku wynosiła 2,95 K, natomiast najwyższa wartość parametru *Residual-Resistivity-Ratio* charakteryzującego jakość próbek, czyli RRR sięgała do około 30.

Rozdział 5 zatytułowany „Synteza próbek” rozpoczyna opis oryginalnych wyników badań przeprowadzonych w ramach doktoratu. W pierwszym ambitnym kroku Autorka próbowała otrzymać monokryształy Y_9Co_7 , co nie udało się dotychczas nikomu. Zastosowała dwie metody, czyli metodę topnikową oraz chemiczne osadzanie z fazy gazowej. Niestety, również Jej staranne próby, które należy docenić, nie zakończyły się sukcesem i nie udało się Jej otrzymać monokryształów Y_9Co_7 . Natomiast przeprowadziła Ona bardzo udaną syntezę próbek polikrystalicznych, zarówno czystego związku Y_9Co_7 , jak i związków domieszkowanych palladem i rodem. Zastosowała topienie łukowe starannie dobranych i zoptymalizowanych proporcji itru i kobaltu o wysokiej czystości oraz kolejne wygrzewania w opracowanym przez siebie reżimie temperatur i czasów wygrzewania. W oparciu o wyniki przedstawione w rozprawie można wnioskować, że wspomniana nieznana stechiometria tego nadprzewodnika optymalnie wynosi $\text{Y}_{9-x}\text{Co}_7$ z wartością x odstępstwa od stechiometrii wynoszącą około 0,05 - 0,10. Z rysunku 5.6 można odczytać, że rekordowa wartość $T_{sc} \approx 3,6$ K została uzyskana dla próbki o RRR ≈ 34 , co zapewne zostało wyznaczone z temperaturowej zależności oporności, której chyba jednak nie można odnaleźć w rozprawie (chyba że jest to jeden z przebiegów pokazanych znacznie dalej na rysunku 6.10), jak również odpowiednich dokładnych wartości T_{sc} i RRR, jak i sekwencji temperatur i czasów wygrzewania dla tej próbki. Jeżeli niczego nie przeoczyłem w treści rozprawy, to proszę o uchylenie rąbka tajemnicy na obronie. W rozprawie można znaleźć, że uzyskana najwyższa wartość RRR związku $\text{Y}_{9-x}\text{Co}_7$ wynosi 40, co jest imponującą wartością, bo o około 10 wyższą od dotychczas znanej w literaturze. Jednak T_{sc} dla tej próbki jest nieco niższa i wynosi około 3,1 K. Jest to w pewnej sprzeczności z wcześniejszym stwierdzeniem Autorki na str. 42, jakoby wyższa wartość RRR, która jest wyznacznikiem stopnia uporządkowania próbki, gwarantowała wyższą wartość temperatury krytycznej. Jako kontrargument można przytoczyć fakty, że np. nadprzewodniki na bazie żelaza, w szczególności chalkogenki żelaza, nie lubią staranności przy syntezie i właśnie próbki charakteryzujące się dużym nieporządkiem, wielofazowe, a nawet przypadkowo wygrzewane w napojach alkoholowych, charakteryzują się dużymi temperaturami krytycznymi. Natomiast starannie i w wyszukany sposób wyhodowane monokryształy o tym samym składzie potrafią być nawet nienadprzewodzące. Proszę o przedyskutowanie tej kwestii w czasie obrony. Reasumując tę część rozprawy, trzeba podkreślić, że Autorka opracowała metodę syntezy nadprzewodnika $\text{Y}_{9-x}\text{Co}_7$ o temperaturze krytycznej wyższej aż o około 0,65 K niż najwyższa dotychczas znana w literaturze dla tego związku.

Dalsza część rozdziału 5 dotyczy syntezy związków $\text{Y}_9\text{Co}_{7-x}\text{T}_x$ domieszkowanych palladem i rodem. Autorka otrzymała liczne serie z różnym stopniem domieszkowania i tak

dla Pd było to 7 składów do $x = 0,4$, a dla Rh aż 11 koncentracji domieszki do $x = 1$. Tu nasuwa się uwaga, że tradycyjnie zapisywany stopień podstawienia wyrażany w procentach lub ułamku sugerowałby, że wartość $x = 1$ oznacza pełne podstawienie. Autorka stosuje jednak zapis $Y_9Co_{7-x}T_x$, więc $x = 1$ oznacza około 14% podstawienia chemicznego. Chyba bardziej intuicyjny byłby zapis $Y_9(Co_{1-x}T_x)_7$ powszechnie stosowany w literaturze.

Rozdział 6 to wyniki badań wybranych właściwości fizycznych opisanych wcześniej nadprzewodników Y-Co. Jakość syntezowanych próbek była sprawdzona przy użyciu klasycznej proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Natomiast w celu podjęcia próby rozstrzygnięcia wciąż tajemniczej struktury krystalicznej tego związku, zostały przeprowadzone badania z użyciem wspomnianego wcześniej synchrotronu w USA, w czasie 5-miesięcznego stażu Autorki w Princeton University u prof. Roberta J. Cavy, światowej sławy poszukiwacza i odkrywcy nowych nadprzewodników. Zastosowano trzy modele opracowania uzyskanych wyników: A) standardowy Le Baila, B) zaczerpnięty z literatury model z potrójną stałą sieci c i zakładający istnienie periodyczności w ułożeniu atomów Co w pozycji $2b$, i C) oryginalny zaproponowany przez Autorkę model zakładający powiększoną o $\sqrt{3}$ wartość stałej sieci a . Jak jest geneza modelu C nie dowiemy się jednak z rozprawy, ale może usłyszymy na obronie (?). Oglądając rysunek 6.3 można dostrzec, że najlepsze dopasowanie synchrotronowego dyfraktogramu daje model C, włącznie z licznymi refleksami o niskiej intensywności w przedziale kątów 2Θ około 7 – 14 stopni. Przedstawiony wynik zapewne dotyczy któregoś z optymalnych składów $Y_{9-x}Co_7$, chociaż z rozprawy nie dowiemy się którego. Szkoda, że Autorka unika precyzyjnego zapisu stechiometrii związku dla którego wyniki pokazuje, zastępując go tradycyjnym zapisem Y_9Co_7 . Moim zdaniem, jest to ważny wynik Jej badań i odważnie powinna promować wyznaczoną przez siebie optymalną stechiometrię tego nadprzewodnika, chociaż jest to oczywiście stechiometria nominalna stosowana przy syntezie. W dalszej części rozdziału zostały przedstawione wyniki badań właściwości magnetycznych. Autorka w dość wyszukany sposób wyznacza temperaturę Curie T_C wykorzystując metodą Arrotta i dla przebadanej próbki Y_9Co_7 otrzymała wartość $T_C = 4,25$ K. Natomiast z pomiarów w zmiennym polu magnetycznym Autorka wyciąga wniosek o wędrownym charakterze ferromagnetyzmu Y_9Co_7 . W tym związku tak zapewne jest, chociaż tego typu pomiary raczej nie są rozstrzygające w tej kwestii. Następnie przedstawione są wyniki pomiarów oporności w bardzo niskich temperatur od 0,4 K. Niefortunny zapis na str. 63, czyli „He3”, może sugerować zastosowanie raczej nieistniejącym trójatomowych cząsteczek helu do uzyskania tak niskich temperatur, a chodzi oczywiście o jeden z dwóch stabilnych izotopów tego pierwiastka, czyli 3He . Wyznaczona wartość górnego pola krytycznego to 0,56 T, a wyznaczona z ciepła właściwego temperatura Debye’a to 177 K i 216 K dla zakresu odpowiednio niskich i wyższych temperatur. Asekuracyjne sformułowanie Autorki, że „temperatura Debye’a wynikająca z dopasowania poniżej 3 K jest znacznie niedoszacowana” jest raczej niepotrzebne, ponieważ ten parametr jakim jest temperatura Debye’a, zależy od zakresu temperatur w którym się go wyznacza oraz nawet od metody eksperymentalnej jaką się stosuje, po prostu taki wyszedł i Autorka zapewne dobrze go wyznaczyła. Co prawda Autorka nie odpuściła tej kwestii i rozszerzyła model dopasowania o dodanie wkładu magnetycznego do ciepła właściwego, co dało Jej wartość $\Theta_D = 221$ K z dobrym dopasowaniem w całym zakresie. Natomiast kolejne sformułowanie na str. 70, że uzyskana wysokość skoku C_p przy przejściu do nadprzewodnictwa wynosząca 0,92 jest znacząco niższa niż oczekiwana z teorii BCS i że „rozbieżność wynika z faktu, że jedynie część elektronów bierze udział w zjawisku nadprzewodnictwa, a część jest związana ze słabym ferromagnetyzmem”, powinno z kolei być ostrożniejsze. Znane są bowiem prace sugerujące, że w układzie tym te same elektrony są odpowiedzialne za obydwa zjawiska. Raczej należy pozostawić tą kwestię jako wciąż nierozstrzygniętą.

Interesujące i ważne są zaprezentowane pomiary Y_9Co_7 pod wysokim ciśnieniem

sięgającym 5,56 GPa. W szczególności dlatego, że dotychczas wykonano badania wpływu ciśnienia na nadprzewodnictwo dla tego związku w zakresie maksymalnie do około 2 GPa. Pozwoliło to na poszerzenie diagramu fazowego P - T i wykazało dalszy wzrost temperatury krytycznej ze wzrostem ciśnienia do wartości około 4 K przy 5,56 GPa. Badania te przeprowadzono chyba jednak dla próbki o nieoptymalnym składzie, bo pod ciśnieniem normalnym rysunek 6.21 pokazuje T_{sc} niespełna około 2,5 K, a Autorka wytworzyła przecież próbki o T_{sc} sięgającym 3,6 K pod ciśnieniem normalnym. Proszę o wyjaśnienie tej sprawy. Pod wysokim ciśnieniem wykonano jedynie badania oporności, więc nie udało się określić wpływ ciśnienia na temperaturę Curie. Trochę szkoda, bo ekstrapolacja dotychczasowych wyników literaturowych otrzymanych dla niższych ciśnieniach wskazywałaby, że pod ciśnieniem krytycznym około 3,5 GPa ferromagnetyzm zanika. Raczej nie mogę zgodzić się ze stwierdzeniem Autorki, że T_{sc} nasycy się przy ciśnieniach powyżej 1 GPa. Patrząc na wspomniany rysunek 6.21, na moje oko T_{sc} ma ciągle tendencję wzrostową do najwyższych zbadanych przez Nią ciśnień.

Domieszkowanie chemiczne Y_9Co_7 powoduje zanik nadprzewodnictwa już dla najmniejszego zbadanego przez Autorkę podstawienia kobaltu atomami palladu wynoszącym około 0,7%, natomiast dla maksymalnego skutecznie wprowadzonego podstawienia sięgającego około 3% zaobserwowano wzrost temperatury Curie do około 10,5 K, co według Autorki „jest najwyższą odnotowaną w literaturze wartością T_C dla domieszkowanego Y_9Co_7 ”. Jest to prawdą, chociaż należy pamiętać, że podobną wartość około 10 K daje podstawienie itru znacznie mniejszą koncentracją atomów skandu czy cyrkonu, bo tylko 1%. W przypadku podstawienia rodem i badań Autorki w zakresie od 1,9 K, nadprzewodnictwo zaobserwowano tylko dla najmniejszego z jedenastu podstawień, czyli około 0,36%, ze zmniejszoną wartością T_{sc} o około 0,6 K względem referencyjnej próbki niedomieszkowanej. Podobnie jak dla innych podstawień zaobserwowano też wzrost T_C do również rekordowej temperatury 11,5 K przy podstawieniu rodem około 6%. W związku z tym nasuwa się pytanie. Dlaczego wszystkie zbadane dotychczas podstawienia chemiczne związku Y_9Co_7 , zarówno podsieci kobaltu jaki i itru, pierwiastkami o zbliżonych lub nawet znacznie różniących się promieniach atomowych, powodującymi domieszkowanie elektronowe, dziurawe lub izowalencyjne, zawsze powodują wzrost temperatury porządkowania magnetycznego momentów kobaltu? Proszę o przedyskutowanie tej sprawy w czasie obrony. Jedynym znanym wyjątkiem jest podstawienie krzemu (Si), który obniża i T_{sc} i T_C , ale który ze względu na swoją odmienność chemiczną, może raczej być pominięty w tej dyskusji.

Po lekturze tej części rozprawy dotyczącej Y_9Co_7 , jego domieszkowaniu, oraz wciąż nierozstrzygniętej kwestii wypełnienia podsieci kobaltu, w szczególności tajemniczej podsieci $2b$, nasuwa się Recenzentowi następujące przemyślenie. Czy do zbadania tej sprawy nie dałoby się zastosować lokalnych metod badawczych, jak chociażby spektroskopii Mössbauera ^{57}Fe ? Żelazo jako sąsiad kobaltu w układzie okresowym, prawie o tym samym promieniu atomowym ($r_{Fe} = 126$ pm, $r_{Co} = 125$ pm) i właściwościach chemicznych, powinno stochastycznie podstawić kobalt, a indywidualny udział sygnałów rezonansowych od poszczególnych trzech nierównoważnych podsieci powinien rozstrzygnąć kwestię ich obsadzeń. Czy znane są Autorce tego typu badania Y_9Co_7 z wykorzystaniem metod lokalnych?

Kolejne rozdziały rozprawy dotyczą związków trójskładnikowych $R_6T_{2-x}Si_3$ z $R = La, Nd$ i Gd oraz $T = Co$ i Ni . W związkach z La poszukiwano nadprzewodnictwa, a w związkach z Nd i Gd ciekawych właściwości magnetycznych związanych z współwystępowaniem elektronów $4f$ i $3d$ w układzie. Wybrane związki były również domieszkowane chemicznie. Liczne (wszystkie) próbki przygotowano przez topienie w piecu łukowym stosując wypracowaną metodę polegającą na dodawaniu metali przejściowych w ostatnim etapie przetapiania składników danego związku i następnie stosując wypracowany reżim wygrzewania. Podobnie jak w pierwszej części rozprawy, staranność w opracowaniu metod

syntezy i mnogość przygotowanych próbek, wzbudzają uznanie Recenzenta. Otrzymane związki $\text{La}_6\text{T}_{2-x}\text{Si}_3$ niestety okazały się nienadprzewodzące przynajmniej w zakresie do 1,8 K. Momenty Nd^{3+} w przebadanych związkach $\text{Nd}_6\text{T}_{2-x}\text{Si}_3$ porządkują się w $T_C \approx 85$ K i prawdopodobnie wykazują reorientację spinową w niższych temperaturach. Związki $\text{Nd}_6\text{T}_{2-x}\text{Si}_3$ również domieszkowano chemicznie atomami Y, La i Gd, które modyfikowały ich właściwości magnetyczne. W szczególności podstawienie Gd zwiększało wartość T_C do około 160 K, natomiast podstawienie La i Y temperaturę tę zmniejszało. Drobnym uchybieniem edytorskim jest wielokrotny zapis przez Autorkę znaku ładunku jonu po lewej stronie zamiast po prawej stronie wartości ładunku, czyli odpowiedni „ Nd^{+3} , Gd^{+3} ” zamiast Nd^{3+} , Gd^{3+} .

W badaniach związków $\text{R}_6\text{T}_{2-x}\text{Si}_3$ uczestniczyło liczne grono współpracowników w osobach magistrów inżynierów wymienionych przez Autorkę w poszczególnych podrozdziałach w kolejności: Wojciech Burdyński, Dawid Kosmański, Zuzanna Ryżyńska (posiadająca już stopień doktora), Barbara Leśniak oraz Alicja Szczepańska. Tak liczne grono współpracowników świadczy zapewne o dobrych relacjach koleżeńskich Autorki i umiejętności pracy grupowej w zespole na Politechnice Gdańskiej.

W końcowym rozdziale 10 Autorka wspomina o licznych innych związkach syntezowanych w ramach jej pracy doktorskiej. W szczególności podjęto próbę syntezy związków analogicznych do Y_9Co_7 , czyli R_9Co_7 z $\text{R} = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Lu}$, nie uzyskując jednak związków o strukturze Ho_4Co_3 . Próbowano również domieszkować chemicznie Y_9Co_7 atomami Ir oraz Ru, i okazało się że takie podstawienia nie są możliwe.

Dysertację kończy zwięzłe podsumowanie, lista 132 pozycji bibliograficznych, spis wszystkich tabel i aż 106 rysunków. Ogółem rozprawa liczy 166 stron, z tym że kilka numerowanych stron dzielących rozdziały jest pustych. Niektóre tabele, jak chociażby te przedstawiające czystość chemiczną pierwiastków użytych do syntez, zawierają informacje które można by zmieścić w jednym wierszu tekstu, a zajmują po pół strony. Natomiast liczne duże i starannie przygotowane rysunki są wygodne „dla oka”. Można odnieść wrażenie, że Autorka niepotrzebnie dążyła do sztucznego zwiększenia objętości rozprawy. Zdaniem recenzenta, w nauce rozmiar raczej nie ma znaczenia, czego przykładem może być rozprawa doktorska Alberta Einsteina, która liczyła 21 stron.

Zgodnie ze spisem literatury Pani mgr inż. Judyta Strychalska-Nowak jest autorem dwóch publikacji dotyczących Y_9Co_7 , które ukazały się w renomowanych czasopismach: *J. Phys.: Condens. Matter.* (2016) i *Intermetallics* (2016). Ponadto jest autorem dwóch publikacji dotyczących związków, które co prawda nie był tematem rozprawy, ale dotyczyły poszukiwania nowych nadprzewodników w związkach z itrem Y_3M ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ir}, \text{Pt}$) - *Mater. Res. Express.* (2017), oraz lantanem La_3M ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) - *Physica C* (2016). W bazie Web of Science można znaleźć jeszcze kolejne trzy Jej publikacje współautorskie z lat 2016/17.

Niniejszą rozprawę wysoko cenię w szczególności za istotny wkład w badania związku Y_9Co_7 , ale dostrzegam również wysiłek jaki został włożony w badania związków $\text{R}_6\text{T}_{2-x}\text{Si}_3$. Przygotowana przez Autorkę rozprawa doktorska jest rzetelnym opracowaniem naukowym zawierającym potężną ilość wyników eksperymentalnych.

Podsumowując z przekonaniem stwierdzam, że niniejsza rozprawa spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Judyty Strychalskiej-Nowak do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Artur Blachowski

Artur Blachowski

