



Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Daniela Gralaka pt. „Ewolucja właściwości magnetycznych w roztworach stałych $UPd_{1-x}T_xGe$, gdzie $T = Ru, Co$ ”.

Stany kwantowe skorelowanych elektronów odgrywają kluczową rolę w zagadnieniach związanych ze współczesną fizyką ciała stałego. Zaproponowany przez Landaua opis temperaturowych zależności wielkości termodynamicznych dla kwantowych cieczy fermionowych nie jest opisem w coraz liczniejszych przypadkach dobrym. Silne korelacje elektronowe obecne w licznej grupie związków ciężkofermionowych mają wpływ na tworzenie nowych, kwantowych stanów materii – ciężkofermionowych nielandauowskich cieczy w obecności kwantowego punktu krytycznego. W wyniku silnych korelacji, kluczowym zjawiskiem jest więc zrozumienie efektu lokalizacji, tym samym dychotomii w opisie kwantowych stanów elektronu w fizyce ciała stałego. Dobrym przykładem „korelacyjnego” efektu lokalizacji/delokalizacji elektronów pasmowych jest stan izolatora Motta-Hubbarda. Zjawisko silnie skorelowanych elektronów występuje najczęściej w układach na bazie ceru i uranu. Przykładem jest paramagnetyczny URuGe, natomiast izostrukturalny UPdGe wykazuje silną lokalizację stanów f-elektronowych z ferromagnetycznym uporządkowaniem momentów magnetycznych na jonach U w zakresie temperatur $T < T_c = 30$ K. Na bazie rozważań teoretycznych Doniacha uzasadnione jest więc oczekiwanie kwantowego punktu krytycznego (QCP) w układzie $U(Pd_{1-x}Ru_x)Ge$. Taki układ stanowi podstawę rozprawy doktorskiej mgr. Daniela Gralaka. Kompleksowe badanie własności magnetycznych i cieplnych, oraz transportu elektronowego pozwoliły Autorowi rozprawy na wykazanie zachowań krytycznych w układzie w pobliżu koncentracji $x \approx 0.68$. Autor dokonuje szczegółowej analizy temperaturowych zależności wielkości termodynamicznych i transportu elektronowego dla komponentów szeregu, ze szczególnym uwzględnieniem krytycznego obszaru x , buduje też diagram fazowy $T-x$ dla układu $U(Pd_{1-x}Ru_x)Ge$. Kolejnym celem pracy doktorskiej jest wykazanie w jaki sposób domieszki magnetycznego kobaltu zmieniają magnetyczny stan podstawowy UPdGe. UCoGe należy do rzadkiej grupy ferromagnetycznych ($T_c = 3$ K) nadprzewodników z temperaturą krytyczną $T_{sc} = 0.8$ K. W rezultacie podobnych eksperymentów Autor buduje diagram fazowy $T-x$ dla układu $U(Pd_{1-x}Co_x)Ge$. Do tej pory znane są diagramy $T-x$ dla roztworów stałych $URh_{1-x}Ru_xGe$, $UCo_{1-x}Ru_xGe$, uzupełnienie więc literatury światowej o uzyskane w tej rozprawie doktorskiej wyniki jest uzasadnione. Kompleksowe badania wykonane są na próbkach polikrystalicznych, otrzymano też monokryształ $UPd_{0.32}Ru_{0.68}Ge$ w celu wykazania nielandauowskiej cieczy Fermiego i obecność kwantowego punktu krytycznego. Przejdę do omówienia rozdziałów rozprawy pt. „Ewolucja właściwości magnetycznych w roztworach stałych $UPd_{1-x}T_xGe$, gdzie $T=Ru, Co$ ”

Wstęp teoretyczny rozprawy przedstawia wiele zagadnień ze współczesnej fizyki fazy skondensowanej. Autor wprowadza do fizyki układów silnie skorelowanych, omawia

zagadnienia związane z efektem Kondo, oddziaływaniami wymiennymi typu RKKY, omawia też wpływ silnych korelacji elektronowych na stan podstawowy materii. Rozbudowany jest rozdział, poświęcony fizyce kwantowych przemian fazowych (miejscami nieczytelny) zachodzących w kwantowym punkcie krytycznym. Autor omawia różne scenariusze nielandauowskich cieczy fermionowych, rozszerzone o dwukanałowy efekt Kondo. Omawiana jest też definicja jednostek stosowanych w magnetyzmie. Natomiast wprowadzenie do konwencjonalnych stanów uporządkowania magnetycznego (ferromagnetyzm, antyferromagnetyzm, paramagnetyzm, inne) wydaje mi się niepotrzebne w tej rozprawie. Uwagi krytyczne: błąd we wzorze 2.9. W opisie Rys. 3.5 przewód jest miedziany.

W rozdziale 4 Autor analizuje wyniki pomiarów wielkości termodynamicznych i transportu elektronowego dla roztworów stałych $\text{UPd}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Ge}$. Najważniejszym rezultatem tych badań jest wykazanie krytycznych zachowań wynikających z fluktuacji spinowych w pobliżu QCP dla koncentracji krytycznej $x_{\text{cr}} = 0.68$. Autor uzasadnia, że niskotemperaturowe skalowanie podatności nie uzasadnia obecności FM jak również AFM kwantowego punktu krytycznego, choć istnienie QCP nie wyklucza. Badania strukturalne polikryształów $\text{UPd}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Ge}$ wykazały, że są one z domieszkami obcych faz na poziomie 3% objętości próbki, jednak Autor uzasadnia, że fazy te są paramagnetyczne i nie mają istotnego wpływu na własności magnetyczne układu. Uwagi krytyczne: niezręczne jest stwierdzenie o istnieniu dodatkowych pików (str. 50) „na pozycjach 2θ ”. Brakuje też jednostek dla parametrów a , b , c dla komórki elementarnej (str. 51). Niezręczne jest zdanie: „Zachowania te mają wpływ na oddziaływania magnetyczne pomiędzy momentami uranu, które z kolei prowadzą do zmiany we właściwościach magnetycznych badanych materiałów”. Zdanie „Na rysunku 4.4 przedstawiona została odwrotność podatności ...magnetycznej...dla...” jest trudne do zrozumienia. Autor uzasadnia temperaturową anomalię odwrotności podatności magnetycznej $1/\chi$ (str. 54) z udziałem dużej składowej podatności Pauliego i efektem orientacji ziaren, sugeruje też istotny wkład pola krystalicznego. Szkoda, że nie wykonał stosownych obliczeń, choćby dla przykładu dla wybranego związku. Autor sugeruje, że pochodne $d(\chi T)/dT$ odzwierciedlają antyferromagnetyczny charakter próbek $x=0.4 - 0.65$, jednak nie pokazał tych pochodnych. Na Rys. 4.6 zestawione są temperaturowe zależności χT dla roztworów $\text{UPd}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Ge}$ z $x > 0.1$, a maksimum χT przypisano konkurencyjne oddziaływania ferro- (FM) i antyferromagnetyczne (AFM). Szkoda, że Autor nie porównał danych dla $x \neq 0$ z przebiegiem χT dla UPdGe . Ułatwiło by to znacznie zrozumienie diagramu 4.8b z nieobecnością niskotemperaturowej fazy FM. Być może powinien być zbadany również stop z mniejszą zawartością Ru dla $0 < x < 0.1$. Na Rys. 4.7a wyraźnie widoczny jest sygnał χ' i χ'' w $T \approx 7.5$ K, jaka jest przyczyna wystąpienia tego sygnału? Sugeruję w przyszłości pomiary podatności χ w funkcji częstotliwości w celu wykazania (lub nie) jednoznacznie stanu szklanego. Obecność takiego stanu w stopach jest uzasadniona i może być powodem niskotemperaturowych anomalii.

Oporność elektryczna dla roztworów stałych $\text{UPd}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Ge}$ pokazana jest na Rys. 4.16 – 4.22. Rozdział poświęcony badaniom transportu elektrycznego jest napisany zdecydowanie bardziej czytelnie niż wcześniejsze rozdziały. Autor uzasadnia efekt koherencji w przebadanych układach typu sieć Kondo dla komponentów $0.5 < x < 0.9$. Dla koncentracji krytycznej pomiędzy fazą uporządkowaną antyferromagnetycznie i cieczą landauowską współczynnik potęgowy dla oporności $\rho \sim T^n$ jest równy $n=3/2$ dla kierunku $\parallel c$, podczas gdy

$\rho \sim \ln T$ dla kierunku $j \parallel b$. Wykładnik $3/2$ w ramach modelu fluktuacji spinowych (Moriya i Takimoto) charakteryzuje układ w pobliżu antyferromagnetycznego kwantowego punktu krytycznego. W dalszych rozdziałach rozprawy Autor nie wyklucza obecności QCP. Pomiary magnetooporności wykonane dla $UPd_{1-x}Ru_xGe$ w szerokim zakresie temperatur są konsistentne z wynikami namagnesowania, podatności i oporności elektrycznej. Autor rozprawy doktorskiej analizuje też oporność Halla i efekt Seebecka.

Ciepło właściwe (rozdział 4.5) analizowane jest w oparciu o model drgań sieci Debye'a i udział elektronów przewodnictwa. Zaniedbanie wkładu magnetycznego do entropii układów wydaje się zbyt dużym przybliżeniem w dopasowaniu $C(T)$. Autor pomija też udział pola krystalicznego w cieple właściwym. Być może, te dwa sprzężone efekty nie uwzględnione w obliczeniach powodują, że konieczne jest uwzględnienie ciepła Einsteina. Chciałbym, żeby Autor skomentował problem, na ile udział oscylatora typu Einsteina jest prawdziwy, a na ile jest to artefakt.

Z pomiarów ciepła jednoznacznie wynika, że efekt korelacji f-elektronowej ma istotny wkład do wzrostu masy efektywnej i współczynnika γ_0 w cieple elektronów. W tej części rozprawy Autor wykazuje dużą wiedzę. Diagram 4.55 na płaszczyźnie $T - x$ podsumowuje szczegółowe badania i wyniki dla układu $UPd_{1-x}Ru_xGe$. Tym bardziej zachęcam do zbadania związków w szeregu w zakresie podstawiania Pd atomami Ru dla $x < 0.1$. Bardzo ciekawy byłby do wyjaśnienia proces zaniku fazy ferromagnetycznej $UPdGe$ pod wpływem domieszki Ru. W świetle wykonanych komplementarnych badań, postulat antyferromagnetycznego QCP w $UPd_{1-x}Ru_xGe$ dla $x \approx 0.68$ jest bardzo prawdopodobny. Godne uwagi jest to, że Autor podejmuje w tym celu kompleksowe badania na otrzymanym samodzielnie monokryształe $UPd_{0.32}Ru_{0.68}Ge$ w funkcji temperatury i pola magnetycznego dla 3 kierunków a , b , i c kryształu. Uwagi krytyczne: proponuję w miejsce „pozytywna krzywizna, sygnatura θ_p ” inne określenia.

W rozdziale 6 Autor prezentuje układ roztworów stałych $UPd_{1-x}Co_xGe$. Uzasadnia celowość badań. $UPdGe$ wykazuje złożoną strukturę magnetyczną AFM-FM, natomiast $UCoGe$ jest ferromagnetykiem z $T_c = 3$ K i nadprzewodnikiem poniżej 0.8 K. Dlatego badanie uporządkowania magnetycznego i nadprzewodnictwa w roztworach stałych $UPd_{1-x}Co_xGe$ jest celowe w kontekście porównania z własnościami układu $UPd_{1-x}Ru_xGe$. Autor stosuje dla sieci Kondo $UPd_{1-x}Co_xGe$ kompleksowe badania, podobnie jak w przypadku szeregu $UPd_{1-x}Ru_xGe$. Otrzymane wyniki dobrze odzwierciedla diagram $T - x$. Ciekawym doniesieniem jest faza szkła spinowego współistniejąca z fazą ferromagnetyczną dla $0.65 < x < 1$, oraz nieobecność nadprzewodnictwa w zakresie koncentracji kobaltu $x < 1$. Analiza wyników jest poprawna, ewentualne uwagi przedstawiłem wcześniej dla podobnych rozważań układu roztworów stałych $UPd_{1-x}Ru_xGe$.

Podsumowując, mgr Daniel Gralak przedstawił ciekawe kompendium na temat silnych korelacji elektronowych dla roztworów stałych $UPd_{1-x}Ru_xGe$ i dla $UPd_{1-x}Co_xGe$. Otrzymane polikryształy metodą topienia w piecu łukowym wymienionych roztworów stałych nie były do tej pory znane. Począwszy od preparatyki, charakterystyki i analizy próbek, poprzez kompleksowe badania i interpretację wyników w oparciu o znane modele teoretyczne, autor rozprawy wykazał wystarczającą wiedzę i umiejętności, pozwalającą o ubieganie się o stopień doktora nauk fizycznych. Kompleksowe badania wykonane dla kilkunastu próbek polikrystalicznych i na jednym monokryształe pozwoliły na modelowanie wpływu elektronów

walencyjnych na fizykę stanu podstawowego układu $\text{UPd}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Ge}$ i dla $\text{UPd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$. Doktorant wykazał się wiedzą i umiejętnościami w zakresie technologii, pomiarów i interpretacji wyników. Szczególnie wartościowe są diagramy $T - x$ dla $\text{UPd}_{1-x}\text{Ru}_x\text{Ge}$ i dla $\text{UPd}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$. Jestem przekonany, że praca wnosi nowe wartości do poznania własności fizycznych materiałów magnetycznie uporządkowanych z silnie skorelowanymi elektronami. Ponadto, Doktorant jest współautorem 5-ciu publikacji w J. Solid. State Chem. (2) i Acta Phys. Polon. (3) opublikowanych w latach 2014-2016, z autorskim indeksem $h = 2$ (wg. bazy Web of Science). W związku z powyższym, występuję do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr. Daniela Gralaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

