

dr hab. Jerzy Goraus
E-mail: jerzy.goraus@us.edu.pl
Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego
Uniwersytet Śląski
ul. 75 Pułku Piechoty 1
41-150 Chorzów

Chorzów 6.03.2019

**Recenzja pracy doktorskiej mgr. Grzegorza Chajewskiego
pt. „Wpływ elektronów d na stan podstawowy wybranych międzymetalicznych
związków ziem rzadkich i aktynowców”**

Praca doktorska została wykonana w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk a promotorem recenzowanej pracy był dr hab. Adam Pikul. Przedmiotem badań opisanych w pracy są 4 szeregi związków międzymetalicznych:

- YT_2Si_2 ($T=Cr, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Au$)
- YT_2Ge_2 ($T=Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt$)
- LuT_2Si_2 ($T=Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Pt$)
- U_3TGe_5 ($T=Ti, V, Cr, Nb, Mo, W$)

Szeregi zawierające itr oraz lutet doktorant wybrał do badań ze względu na to że były one stosunkowo słabo poznane i przebadane w literaturze, zawierały w pełni wypełnione lub puste powłoki f i jeżeli były one wcześniej badane to głównie jako niemagnetyczna referencja do magnetycznych odpowiedników zawierających inne pierwiastki ziem rzadkich. Wśród tego typu związków jedynie związki z manganem wykazywały uporządkowanie magnetyczne, ale te nie były przedmiotem badań doktoranta w jego dysertacji. Szereg związków uranowych był badany ze względu na podejrzewane współistnienie nadprzewodnictwa i ferromagnetyzmu w niektórych związkach tego typu. W sumie doktorant przebadał dwadzieścia związków międzymetalicznych w formie polikrystalicznej oraz udało mu się uzyskać trzy związki w formie monokrystalicznej w drodze krystalizacji z topnika (YPd_2Si_2 , YPd_2Ge_2 , $LuPd_2Si_2$). Pomyślna synteza monokryształów jest w mojej opinii sporym osiągnięciem, zwłaszcza, że udało się ona dopiero po kilku próbach i po starannie przemyślanym wyborze rodzaju topnika na podstawie wcześniejszych badań metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej wybranych próbek polikrystalicznych.

Praca doktorska ma charakter eksperymentalny, składają się na nią 174 strony i 249 odniesień literaturowych. Pod względem edytorskim jest napisana w sposób staranny i nie znalazłem większych błędów, chociaż byłoby lepiej gdyby symbole na niektórych rysunkach (chodzi o Rys. 4.7, 5.5, 6.5) były mniejsze, dlatego że obecnie zasłaniają one krzywe dopasowania.

Na początku dysertacji w pierwszym rozdziale autor formułuje cel i przedmiot swoich badań oraz przedstawia co o badanych materiałach wiadomo z wcześniejszych publikacji. Drugi rozdział zawiera wstęp teoretyczny opisujący zagadnienia nadprzewodnictwa, magnetyzmu, ciepła właściwego i oporu elektrycznego. W trzecim rozdziale opisana jest preparatyka próbek polikrystalicznych, dokładny opis hodowli uzyskanych monokryształów oraz opis przyrządów pomiarowych używanych przez autora. Druga część pracy doktorskiej, która zawiera wyniki eksperymentalne oraz ich dyskusję zaczyna się od czwartego rozdziału poświęconego szeregowi $Y\text{T}_2\text{Si}_2$, kolejne rozdziały poświęcone są odpowiednio szeregom: $Y\text{T}_2\text{Ge}_2$, LuT_2Si_2 oraz U_3TGe_5 . Ostatni rozdział zawiera najważniejsze wyniki i wnioski. Każdy z rozdziałów poświęconych wynikom badań autora jest podzielony na sekcje opisujące strukturę krystaliczną badanych materiałów, ich ciepło właściwe, opór elektryczny, strukturę elektronową, oraz charakteryzację nadprzewodnictwa w niektórych z badanych materiałów. Każdy rozdział poświęcony konkretnemu szeregowi zamyka odrębne podsumowanie. Wyraźnie widać, że praca doktorska jest napisana w sposób przemyślany, spójny oraz uporządkowany. Taki uporządkowany charakter pracy ułatwia czytelnikowi zauważenie, że w związkach o stechiometrii 1:2:2 zawierających pallad występuje nadprzewodnictwo, podczas gdy w tych zawierających platynę struktura krystaliczna jest odmienna niż w pozostałych związkach w szeregu.

W pracy doktorskiej autor przedstawia tabele z pochodzącymi z dopasowania parametrami sieciowymi dla badanych szeregów oraz dyfraktogramy. Brakuje za to moim zdaniem parametrów określających jakość dopasowania (takich jak współczynnik Bragga) oraz błędów dopasowania parametrów sieciowych i pozycji atomowych. W wielu miejscach autor pisze o możliwych wydzieleniach, ale nie podaje jaka jest ich procentowa koncentracja. Nie do końca wiadomo w jaki sposób te dyfraktogramy dopasowano, jakiego użyto tła czy kształtu linii (choć autor napisał jakich używał programów). Dla niektórych materiałów trudne było rozstrzygnięcie z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej w jakiej strukturze te materiały krystalizują. Uważam, że obliczenia oparte o teorię funkcjonału gęstości mogłyby tu dostarczyć cennych wskazówek (dla jednego związku autor o takich wynikach wspomina, ale bez podania detali). Z przedstawionych dopasowań zmian oporności czy ciepła właściwego w funkcji temperatury doktorant też wyciąga pewne wnioski z parametrów dopasowanych modeli, lecz czasami różnice między analizowanymi

wielkościami są niewielkie a błędy statystyczne dopasowania nie są podane. Bardzo niski opór resztkowy i duży współczynnik RRR świadczy o dobrej jakości badanych próbek, jednak w przypadku LuPd_2Si_2 wynik wydaje mi się niespotykany niski. Dla trzech niemagnetycznych szeregów autor dopasowuje model Blocha-Grüneisena-Motta, i zauważa monotoniczność parametru K w funkcji liczby atomowej pierwiastka T . Nie podaje jednak interpretacji fizycznej dodatniego bądź ujemnego znaku tego parametru i tego jak interpretuje fizyczne mechanizmy które stoją za jego zmianą w badanych materiałach. W dopasowaniach ciepła właściwego autor używa sumy przyczynków: elektronowego, fononowego i Einsteina. W mojej opinii autor nie uzasadnia wystarczająco tego jaka ilość Einsteinowskich modów została w danym materiale użyta, nie porównuje ich również z wynikami pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej w oparciu o metodę Atomic Displacement Parameter, użytą między innymi w artykule opublikowanym w *Journal of Solid State Chemistry* 146, 528 (1999). Dla wielu badanych związków autor porównuje całkowitą gęstość stanów na poziomie Fermiego uzyskaną z obliczeń ab-initio z współczynnikiem Sommerfelda. Ponieważ w pracy badane były własności magnetyczne ciekawe byłoby analogiczne porównanie w odniesieniu do podatności magnetycznej oraz analiza współczynnika Wilsona. Na stronie 39 autor pisze, że według jego intuicji związki typu YT_2Si_2 o wyższych masach molowych powinny mieć niższe temperatury Debye'a ze względu na niższe częstotliwości drgań fononowych. Nie jest dla mnie jasne na czym ta intuicja jest oparta. Temperatura Debye'a zależy głównie od parametrów elastycznych (które można obliczyć np. metodami obliczeń struktury elektronowej) oraz gęstości i wiele związków zawierających cięższe pierwiastki ze względu na większy moduł sztywności ma zdecydowanie większe temperatury Debye'a niż ich analogi zawierające lżejsze pierwiastki. Być może autor zakłada, że związki zawierające cięższe pierwiastki mają podobny moduł sztywności a inną gęstość, jednak nie zostało to napisane jasno w tekście.

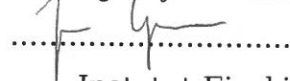
Te krytyczne uwagi nie umniejszają jednak wartości pracy która napisana jest niezwykle starannie, w spójny i przemyślany sposób. Badane materiały są również bardzo ciekawe i zasługują bez wątpienia na dalsze badania, zwłaszcza mam tu na myśli próbki monokrystaliczne.

Doktorant zamieścił w pracy doktorskiej listę artykułów, których jest współautorem. Liczy ona trzynaście pozycji (w tym dwa artykuły zostały opisane jako wysłane, prawdopodobnie nie były one jeszcze recenzowane). Trzy artykuły dotyczące opisywanych w pracy doktorskiej materiałów YPd_2Ge_2 , YT_2Ge_2 oraz LuT_2Si_2 zostały opublikowane w czasopiśmie *Physica B* zawierającym materiały konferencyjne z konferencji Strongly Correlated Electron Systems która odbyła się w Pradze w 2017 roku. Pomimo że publikacje konferencyjne cieszą się w opinii

środowiska naukowego mniejszym uznaniem niż materiały regularne, a czasopismo Physica B nie leży w czołówce rankingów czasopism naukowych, uważam że publikacje te mają sporą wartość merytoryczną a profil czasopisma i konferencji bardzo dobrze odpowiadał prezentowanym badaniom. Jako regularny artykuł w Journal of Physics, Condensed Matter ukazała się publikacja poświęcona szeregowi $Y\text{T}_2\text{Si}_2$. W pracy doktorskiej nie opisano szeregów LaT_2Si_2 i LaT_2Ge_2 , które są przedmiotem dwóch artykułów opublikowanych w czasopiśmie Solid State Communications, których doktorant jest współautorem. Przedstawione w pracy doktorskiej wyniki dotyczące szeregu U_3TGe_5 nie zostały jeszcze opublikowane w recenzowanych czasopismach. Poza tym doktorant opublikował nie związane bezpośrednio z tematem pracy dwa artykuły w Journal of Alloys and Compounds i po jednym w Solid State Phenomena, Journal of Solid State Chemistry i Intermetallics. Poza Solid State Phenomena wszystkie te czasopisma wchodzą w skład ministerialnej listy A (indeksowane przez Thomson Reuters, "lista filadelfijska") i są adekwatnym miejscem do publikacji wyników dla tego typu badań naukowych. Według bazy Scopus autor opublikował 10 publikacji i ma 20 cytowań, co jest dość sporą liczbą biorąc pod uwagę że wszystkie jego prace zostały opublikowane w latach 2017 i 2018, czyli bardzo niedawno. Duża liczba cytowań w tak krótkim czasie świadczy o tym, że badania te cieszą się ogromnym zainteresowaniem.

W podsumowaniu stwierdzam że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr. Grzegorza Chajewskiego spełnia wszystkie zwyczajowe i ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim i wnioskuje do Rady Naukowej Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu o dopuszczenie Pana mgr. Grzegorza Chajewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Jerzy Goraus



Instytut Fizyki

Uniwersytet Śląski

Chorzów 6.03.2019