

Poznań, dnia 25 lutego 2019 r.

dr hab. Tomasz Toliński, prof. IFM PAN
Instytut Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu

Recenzja pracy doktorskiej
pt. „Wpływ elektronów d na stan podstawowy wybranych
międzymetalicznych związków ziem rzadkich i aktywnych”
wykonanej przez mgr. inż. Grzegorza Chajewskiego

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr. inż. Grzegorza Chajewskiego została wykonana pod kierunkiem dr. hab. Adama Pikula w Oddziale Badań Magnetyków w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu.

Dysertacja wraz z bibliografią i listą publikacji liczy 174 strony. Doktorant jest współautorem 11 artykułów opublikowanych oraz dwóch wysłanych do czasopism o międzynarodowym zasięgu, z tego aż 9 prac dotyczy tematyki rozprawy doktorskiej. Celem badań jest, jak podaje Autor, zbadanie wpływu elektronów d metali przejściowych na stan podstawowy wybranych związków międzymetalicznych RT_2M_2 oraz U_3TGe_3 , w szczególności na pojawienie się w nich uporządkowania magnetycznego, nadprzewodnictwa lub fluktuacji spinowych. Należy jednak zauważyć, że szczególnie wszechstronnym badaniom poddane zostały układy wykazujące nadprzewodnictwo, które wydaje się być w centrum zainteresowań Doktoranta. Aktualność podjętej tematyki nie budzi wątpliwości, ponieważ poszukiwanie materiałów wykazujących niekonwencjonalne nadprzewodnictwo jest bardzo istotne dla rozwoju opisujących je modeli, a bardziej ogólne zagadnienie powiązania zmian w strukturze elektronowej ze stanem podstawowym związków międzymetalicznych daje możliwość obserwacji i wyjaśnienia wielu ciekawych zjawisk.

Rozprawa została napisana bardzo starannie, nie sposób, poza nielicznymi przykładami podanymi niżej, doszukać się błędów edytorskich i stylistycznych, a język naukowy jest bez zarzutu. Struktura pracy jest bardzo przejrzysta i składa się z 8 rozdziałów rozdzielonych między dwie części: **Wprowadzenie** oraz **Wyniki eksperymentalne**. Wprowadzenie jest bardzo dobrze skorelowane z zagadnieniami omawianymi w wynikach eksperymentalnych, tzn. opisane są krótko tylko takie zagadnienia teoretyczne, do których następują odwołania przy omawianiu wyników eksperymentalnych. Część dotycząca uzyskanych wyników przedstawia je dla poszczególnych związków z serii 1:2:2 wg stałego schematu: struktura krystalograficzna, ciepło właściwe, opór elektryczny i struktura elektronowa dla

polikrystalicznych związków z danej serii, następnie omawiane jest nadprzewodnictwo dla wykazujących je związków polikrystalicznych, a w ostatnim punkcie przed podsumowaniem cała charakterystyka jest również przedstawiana dla wybranego związku otrzymanego w formie monokryształu.

W dalszej części recenzji omówię każdy z 8 rozdziałów składających się na rozprawę doktorską mgr. inż. Grzegorza Chajewskiego, łącznie ze wskazaniem mocnych i słabych stron rozprawy.

W rozdziale 1 Doktorant wyjaśnia zastosowaną strategię badań, polegającą na zastąpieniu danego pierwiastka innym, z tej samej grupy lub bloku układu okresowego. Oczywiście korzystne jest, aby przy takiej metodologii otrzymywane związki były izostrukтурalne, co jest spełnione dla badanych serii związków. Pozwala to na realizację wspomnianego już celu badań poprzez systematyczną zmianę liczby elektronów d . Ponieważ atomy R w badanych związkach mają puste lub wypełnione powłoki f -elektronowe, stany d -elektronowe decydują o właściwościach badanych układów. Inspiracją dla badań nad grupą związków RT_2M_2 było odkrycie nadprzewodnictwa w YFe_2Ge_2 , któremu towarzyszą odstępstwa od zachowania typowego dla landauowskiej cieczy Fermiego, natomiast motywacją podjęcia prac nad układami U_3TGe_3 była chęć poszerzenia dotychczasowych badań dla $T = Ti$ o inne metale przejściowe, mając na uwadze, że germanki uranu często wykazują nadprzewodnictwo, a nawet jego współistnienie z ferromagnetyzmem.

Omawiane w **rozdziale 2** zagadnienia teoretyczne nie stanowią podręcznikowego wprowadzenia do podstaw nadprzewodnictwa i magnetyzmu, lecz zwięźle definiują kluczowe dla pracy modele i formuły wraz z referencjami do odpowiednich opracowań literaturowych. Szczególnie istotne i pouczające jest przedstawienie typów nadprzewodnictwa w formie poglądowych diagramów (punkty 2.1.5 i 2.1.6). Moje uwagi techniczne do rozdziału 2 są następujące:

- Na str. 9 podając wzór 2.9 należało zdefiniować parametr γ_n , który pojawia się tam pierwszy raz.
- Przy opisie rysunku 2.1 nie jest jasno wskazane jak modelowano ciepło właściwe, tzn. gdzie uwikłana jest zależność od temperatury. Bliższe szczegóły zawarto w referencji [74].

Rozdział 3 zawiera opis zastosowanych metod syntezy próbek oraz technik użytych do charakterystyki ich właściwości fizycznych. Zarówno preparatyka próbek polikrystalicznych w piecu łukowym, jak i hodowla monokryształów są od dekad stosowane w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN i zostały przeprowadzone przez Doktoranta zgodnie z wszelkimi regułami sztuki. W celu określenia jakości uzyskanych próbek zastosowano metodę proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, analizę składu za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wyposażonego w spektrometr rentgenowski z dyspersją energii, a dodatkowo wykorzystano termiczną analizę różnicową. Pomiary oporu elektrycznego i ciepła właściwego zrealizowano na urządzeniu firmy Quantum Design do pomiarów właściwości fizycznych (PPMS – Physical Property Measurement System), a pomiary magnetyczne na magnetometrze MPMS tej samej firmy. W opisie pomiarów oporu

elektrycznego nie doszukałem się informacji o szczegółach geometrii pomiarowej, tzn. o rozmiarach użytych próbek polikrystalicznych i monokrystalicznych, odległości między kontaktami elektrycznymi itp.

Dodać należy, że w interpretacji uzyskanych wyników bardzo pomocne okazały się obliczenia struktury elektronowej wykonane w Oddziale Teorii Materii Skondensowanej INTiBS.

Rozdział 4 rozprawy rozpoczyna jej drugą część, dotyczącą własnych wyników eksperymentalnych. W rozdziale tym Doktorant omawia fazy YT_2Si_2 , które krystalizują w strukturze typu $ThCr_2Si_2$ dla $T = Cr, Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Au$, a wyjątkiem jest związek z Pt przyjmujący strukturę typu $CaBe_2Ge_2$. Na uwagę zasługuje fakt, że pomiary XRD wykazały brak wpływu wygrzewania na jednorodność próbek. Próbkę zawierającą ferromagnetyczne zanieczyszczenia, np. związek YFe_2Si_2 , nie były szeroko omawiane w rozprawie. Dla większości pozostałych podstawień wykonane były pomiary ciepła właściwego, oporu elektrycznego oraz obliczenia struktury elektronowej, jednak najwięcej uwagi Doktorant poświęcił związkowi wykazującym nadprzewodnictwo, czyli opartym na Pt i Pd, przy czym w przypadku YPd_2Si_2 otrzymano monokryształ.

Badania są rzetelne i prowadzą do ciekawych i ważnych wniosków. Szczególnie interesująca jest obserwacja korelacji stanu nadprzewodzącego w badanych układach z temperaturą Debye'a Θ_R wyznaczoną z oporu i charakteryzującą podłużne drgania sieci. Inną wspólną cechą zaobserwowaną dla badanych nadprzewodników z serii YT_2Si_2 jest mała gęstość stanów elektronowych na poziomie Fermiego. Ponadto dla YPd_2Si_2 stwierdzono istotny udział nadprzewodnictwa powierzchniowego - w tym przypadku nasuwa się pytanie, czy jest to wynikiem monokrystalicznej formy tej próbki i podobnego wyniku można oczekiwać dla próbki z Pt jeśli zostanie otrzymana w postaci monokrystalicznej?

Oczywiście wyznaczone parametry stanu nadprzewodzącego pozwalają przede wszystkim na klasyfikację badanych nadprzewodników: są to nadprzewodniki typu II i wykazują wartości parametrów zgodne z teorią BCS. Podjęcie badań nad YPt_2Si_2 było w pełni uzasadnione, ponieważ jest to układ dla którego istnieje niewiele doniesień literaturowych. Następujące komentarze i pytania dotyczą tej części rozprawy:

- Charakterystyczne temperatury na rys. 4.4 nie zostały opisane.
- W oparciu o wzór McMillana, wyznaczona została dla YPt_2Si_2 wartość $\lambda_{el-ph} = 0.51$, która wydaje się bardziej wiarygodna niż wartość otrzymana z obliczeń struktury pasmowej (Tab. 4.2), brakuje takiego porównania w opisie na stronie 47.
- Na str. 50 Doktorant wyklucza mechanizm Pauliego-Clogstona-Chandrasekhara, jako odpowiedzialny za niszczenie nadprzewodnictwa, ale szacując górne pole krytyczne pomija parametr α we wzorze 2.14. Czy ma to wpływ na oszacowaną wartość?
- W tabeli 4.4 podane są typowe wielkości charakteryzujące nadprzewodnictwo. W tym przypadku, jak i dla pozostałych zbadanych nadprzewodników brakuje porównań z innymi, podobnymi układami znanymi z literatury. W odniesieniu do całej rozprawy, przy prezentowaniu wyników korzystne byłoby również zamieszczenie odniesień do własnych prac, w których te wyniki opublikowano.

Szczególnie cenne są badania Doktoranta na nadprzewodnikach monokrystalicznych, ponieważ uzyskuje się dla nich informacje o anizotropowym zachowaniu charakterystycznych parametrów. W przypadku YPd_2Si_2 mam kilka technicznych pytań:

- Czy wkład od fluxu PdSi może mieć wpływ na obserwowane odstępstwo od limitu Dulonga-Petita? W oparciu o rys. 4.14, jaka jest procentowa zawartość fazy PdSi ?
- Jak wyglądałoby dopasowanie na rys. 4.16a i wartości parametrów, gdyby Θ_D i γ_n były potraktowane jako swobodne parametry dopasowania w modelu Debye'a, bez uwzględnienia modelu Einsteina? W pracy założono wartości parametrów uzyskane z analizy w niskich temperaturach.
- Dla YPd_2Si_2 , jak również dla innych związków, T_c^* , czyli temperatura krytyczna wyznaczona w połowie wysokości skoku w oporze, jest zbyt duża w porównaniu z wartością uzyskaną z innych pomiarów. Czy nie oznacza to, że takie kryterium wyznaczania T_c z oporu elektrycznego jest niewłaściwe? Z rys. 4.20 wydaje się, że temperatura dla której opór spada do zera dobrze zgadzałaby się z wartością wyznaczoną z ciepła właściwego.
- Wzór 4.10 był podany już wcześniej jako wzór 2.14.

Rozdział 5 dotyczy związków YT_2Ge_2 , a scenariusz prowadzonych badań jest zbliżony do serii związków z krzemem. Natomiast uzyskane wyniki wykazują istotne różnice. Dla $T = \text{Ni}$, Ru , czy Rh brak jest anomalii w mierzonych wielkościach, a dla YCo_2Ge_2 występuje anomalny wzrost ciepła właściwego, którego nie udało się jeszcze wyjaśnić. Najważniejsze są jednak ponownie rezultaty dla próbek na bazie Pt i Pd , które wykazują przejście do stanu nadprzewodzącego i jest to pierwsze doniesienie o nadprzewodnictwie dla tych układów. Pomiary dla monokrystalicznego YPd_2Ge_2 wykazują cechy, które pozwalają przypuszczać, że może to być nadprzewodnik typu II/1 i jest to niewątpliwie zagadnienie, któremu warto poświęcić dalsze badania.

Również dla tej serii związków mam kilka pytań i uwag:

- Opis oporu elektrycznego dla polikrystalicznego YPt_2Ge_2 (strona 72) wymaga uwzględnienia dodatkowego kanału przewodnictwa. Doktorant nie wskazał z czym może być związany ten kanał. Czy można przypisać go domieszce Pt , która jest widoczna w dyfrakcji rentgenowskiej?
- Korzystnym byłoby pokazanie w powiększeniu obszaru niskich temperatur dla $\rho(T)$ na rysunku 5.5, głównie dla próbek wykazujących anomalie.
- Dla polikryształów YT_2Ge_2 nie przedstawiono pomiarów magnetycznych (własnych lub literaturowych), które dałyby lepszy ogłód ich właściwości.
- Zależność temperaturową namagnesowania dla monokrystalicznego YPd_2Ge_2 na rys. 5.9 pokazano dla kierunku a . Jak wygląda ten przebieg dla kierunku c ?
- Dla monokryształu YPd_2Ge_2 wyznaczono z wzoru McMillana stałą sprzężenia elektron-fonon $\lambda_{\text{el-ph}}$. Dlaczego w celu porównania z wartościami uzyskanymi z obliczeń struktury elektronowej nie zastosowano tej formuły dla polikryształów YPd_2Ge_2 ? Pytanie to dotyczy również próbki LuPd_2Si_2 .

W **rozdziale 6** Doktorant wraca do badań krzemków, ale tym razem miejsce itru zajmuje lutet. Pomiary XRD wskazują, że dla tej serii związków można pozbyć się obcych faz łatwiej niż dla poprzednich układów. Własności fizyczne LuT_2Si_2 są podobne do tych, uzyskanych wcześniej dla serii z itrem. Pewnym ciekawym *novum* jest niewielki wzrost ciepła właściwego w najniższych temperaturach dla LuRu_2Si_2 . Wzrostu ciepła nie powiązano z nadprzewodnictwem, ponieważ nie zaobserwowano spadku oporu na rys. 6.5d (błędne odniesienie na str. 100 do rys. 6.6d). Z kolei niskotemperaturowe ciepło właściwe dla monokryształu LuPd_2Si_2 Doktorant modeluje zakładając obecność dwóch przerw nadprzewodnikowych oraz momentów magnetycznych jąder atomowych Yb. Badania dla tej próbki ograniczono niestety tylko do pomiarów ciepła właściwego.

Pewne wyniki nie zostały skomentowane przez Doktoranta, np.:

- Współczynnik elektronowego ciepła właściwego zestawiony w tabeli 6.2 dla serii LuT_2Si_2 odbiega od ogólnej tendencji dla próbki z kobaltem, zarówno dla wartości wynikającej z obliczeń struktury elektronowej, jak i z pomiarów ciepła właściwego. Jak Doktorant tłumaczy tę anomalię?
- Parametr K wyznaczony z pomiarów oporu i podany w tabeli 6.3 zmienia znak (również dla innych serii związków), Doktorant nie podjął jednak próby interpretacji tego zachowania.
- W odniesieniu do faz 1:2:2 nie doszukałem się w rozprawie wyjaśnienia, dlaczego do hodowli monokryształów wybrano próbki z Pd, a nie z Pt, dla których T_c jest wyższa, co ułatwiłoby badania w niskich temperaturach.

Ostatnia grupa związków (**rozdział 7**) zaprezentowana w rozprawie doktorskiej mgr. inż. Grzegorza Chajewskiego dotyczy związków U_3TGe_5 . Seria ta w zasadzie odbiega nieco od spójnej grupy reprezentowanej przez przedstawione wcześniej związki RT_2M_2 i mogła zostać pominięta w pracy, w szczególności biorąc pod uwagę, że nie wykonano tak szerokiej charakterystyki tej serii i wyniki mają charakter wstępny. Wyniki dla RT_2M_2 są wystarczająco obszerne, ciekawe i nowe aby stanowić wyłączny przedmiot rozprawy doktorskiej. Oczywiście umieszczenie tej dodatkowej serii nie umniejsza w żadnym stopniu wartości pracy doktorskiej, a potencjalna możliwość występowania nadprzewodnictwa w U_3TGe_5 może być wystarczającym argumentem spajającym badania dla tej serii z resztą pracy doktorskiej. Moje uwagi i pytania dotyczące rozdziału 7. rozprawy są następujące:

- Dla tej serii nie pokazano widm XRD. Czy w kontekście nierozpoznanego wkładu magnetycznego w ciepło właściwe, są widoczne obce fazy w XRD?
- Nie zaprezentowano również wyników $M(T,H)$, pomogłoby one w interpretacji anomalii w oporze i ciepło właściwym.
- Na str. 135 znajdują się błędne odwołania do rys.7.9a,b – powinno być 7.12a,b.
- Na rys.7.13a, oraz w tekście nie zostało opisane czym jest T_i . W podpisie rysunku nie wyjaśniono czego dotyczą dwie różne linie we wstawce.

Podsumowując moją recenzję rozprawy stwierdzam, że wyniki badań przedstawione przez mgr. inż. Grzegorza Chajewskiego wnoszą znaczny zasób nowych obserwacji i danych na temat faz RT_2M_2 oraz U_3TGe_3 . Wystarczy wymienić wspomniane już częściowo fakty: (i) YPt_2Ge_2 i YPd_2Ge_2 są nowymi, nie znanymi wcześniej z literatury nadprzewodnikami. (ii) Wartości parametru Ginzburga-Landaua dla badanych próbek potwierdzają, że badane związki są nadprzewodnikami typu II. (iii) Na podstawie oszacowanych charakterystycznych parametrów stwierdzono, że YPd_2Ge_2 jest prawdopodobnie jednym z niewielu znanych nadprzewodników typu II/1. (iv) Bardzo ciekawa, ale ostatecznie nie wyjaśniona jest korelacja występowania nadprzewodnictwa w badanych fazach z małą wartością wyznaczonej z oporu elektrycznego temperatury Debye'a Θ_R i małą gęstością stanów na poziomie Fermiego. (v) Badania Doktoranta wskazują, że dominującym mechanizmem niszczenia nadprzewodnictwa w badanych związkach jest proces orbitalny. (vi) Potwierdzono oczekiwany, zawarty w tytule rozprawy, związek elektronów d z właściwościami fizycznymi badanych związków. (vii) Wszystkie zbadane nadprzewodniki można opisać w zgodzie z teorią BCS.

Liczne szczegółowe pytania w żaden sposób nie umniejszają mojej bardzo pozytywnej oceny pracy, a wręcz przeciwnie, potwierdzają jak bardzo interesujące, zachęcające do dyskusji i wartościowe są to rezultaty. Sam Doktorant zdając sobie sprawę z wielu wątków pracy stanowiących wyzwanie dla dalszych badań, w jej podsumowaniu przedstawia plan szeregu kolejnych pomiarów i eksperymentów.

Rozprawa doktorska Pana mgr. inż. Grzegorza Chajewskiego zawiera wiele oryginalnych i naukowo wartościowych elementów oraz spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017, poz. 1789) oraz rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 30.01.2018 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. 2018, poz. 261). W związku z powyższym, wnoszę o dopuszczenie mgr. inż. Grzegorza Chajewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Równocześnie, biorąc pod uwagę osiągnięcia naukowe wymienione przeze mnie w podsumowaniu recenzji oraz ponadprzeciętną jakość przeprowadzonych badań i ich publikację w 9 artykułach o międzynarodowym zasięgu wnoszę o wyróżnienie rozprawy doktorskiej mgr. inż. Grzegorza Chajewskiego.



dr hab. Tomasz Toliński, prof. IFM PAN