

dr hab. Jerzy Goraus  
Instytut Fizyki im. Augusta Chęłkowskiego  
Uniwersytet Śląski  
75 Pułku Piechoty 1a  
41-500 Chorzów  
Email: jerzy.goraus@us.edu.pl

Chorzów 1 czerwca 2020

**Recenzja pracy doktorskiej mgr. Przemysława Skokowskiego  
pt. "Magnetyczne diagramy fazowe niecentrosymetrycznych  
układów  $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$  i  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$  - wpływ elektronów 3d i 4f"**

Praca doktorska została napisana w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, a promotorem pracy doktorskiej jest dr hab. prof. IFM PAN Tomasz Tołłński. Przedmiotem pracy były dwa szeregi związków międzymetalicznych –  $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$  i  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ . Ideą tych badań, było tłumienie magnetyzmu w bazowym materiale  $\text{CeCoGe}_3$  przez stopniową transformację do izostrukturnych paramagnetyków -  $\text{CeFeGe}_3$  lub  $\text{PrCoGe}_3$ . W wyniku podstawiania sąsiednimi pierwiastkami w układzie okresowym zmieniało się zatem stopniowo obsadzenie poziomu 3d lub 4f, a co za tym idzie siła oddziaływań RKKY i Kondo, możliwe było zatem przedstawienie dla  $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$  diagramu fazowego (podobnego do diagramu Doniach) oraz określenie właściwości tych materiałów w pobliżu kwantowego punktu krytycznego. W przypadku szeregu zawierającego prazeodym przedstawione wyniki dotyczyły nie badanych wcześniej przez innych stopów. Dla obu szeregów ważnym aspektem była ewolucja właściwości magnetycznych badanych szeregów w funkcji podstawienia. W sumie autor przebadał dziesięć próbek z szeregu  $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$  oraz sześć z szeregu  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ . Próbkę te miały charakter materiałów polikrystalicznych otrzymanych metodą topienia indukcyjnego lub topienia w piecu łukowym, a następnie wygrzewanych. Preparatyka była więc standardowa dla tego typu materiałów. Strukturę i jakość próbek autor określił techniką proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu analizy Rietvelda. Brak jest jednak podanych parametrów określających jakość dopasowania takich jak np. oszacowania procentowej ilości faz obcych czy też parametru Bragga. W pracy są zawarte dwa przykładowe dyfraktogramy, gdzie na różnicowym wykresie widać pewne piki, być może wynikające z nieodpowiedniego kształtu linii. Nie są również opisane parametry dopasowania użyte w czasie analizy Rietvelda takie jak kształt linii, charakter tła, model naprężeń czy sposób uwzględnienia termicznego poszerzenia linii. Z drugiej strony próbki dobrze spełniają prawo Vegarda, co pozwala sądzić, że są one dobrej jakości. Autor nie przedstawia w swojej pracy analizy składu powierzchni technikami mikroskopii elektronowej czy spektroskopii masowej jonów wtórnych, nie wiemy wobec tego czy stechiometria na powierzchni jest zachowana i nie ma wydzielen pierwiastków lub związków dwuskładnikowych.

Rozprawa doktorska jest napisana starannie i nie znalazłem w niej większej ilości uchybień edytorskich. Składa się na nią 159 stron i 192 odniesienia literaturowe. Ma ona dość przejrzysty układ - zaczyna się wprowadzeniem, na które składają się trzy podrozdziały: wstęp, cel pracy oraz struktura rozprawy. We wstępie autor rozprawy tłumaczy dlaczego związki międzymetaliczne z pierwiastkami ziem rzadkich oraz metalami przejściowymi są interesujące z punktu widzenia fizyki ciała stałego a także sygnalizuje charakterystyczne dla nich nietypowe efekty fizyczne. Jako cel swojej pracy, autor określił zbadanie wpływu modyfikacji składu chemicznego na właściwości fizyczne związków  $\text{CeFeGe}_3$ ,  $\text{CeCoGe}_3$  i  $\text{PrCoGe}_3$  w ramach dwóch

serii roztworów stałych -  $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$  i  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ . W kolejnym podrozdziale autor opisuje strukturę swojej rozprawy.

Drugi rozdział również zawiera podrozdziały. Pierwszy z nich opisuje lantanowce oraz ich strukturę elektronową. Opisuje on hybrydyzację elektronów  $4f$  z pasmem przewodnictwa, zjawisko występowania stanu ciężkofermionowego, fluktuującej wartościowości czy też zachowania nielandauowskiej cieczy Fermiego. Brakuje mi w tym podrozdziale opisu fizycznego czym jest tak naprawdę hybrydyzacja i jaki ma ona związek z właściwościami badanych materiałów. Nie jest ona zdefiniowana, chociaż pojęcie to wiele razy później pojawia się w tekście i wiele efektów jest nim tłumaczonych. W drugim podrozdziale opisane są oddziaływania RKKY i Kondo oraz zdefiniowany jest diagram Doniacha. Ten podrozdział zawiera dość wyczerpujący opis, tak ważnych dla tej rozprawy modeli fizycznych. Kolejny podrozdział opisuje nielandauowska ciecz Fermiego oraz charakterystyczne dla niej skalowania w funkcji temperatury wielkości takich jak ciepło właściwe, opór elektryczny, termosila czy podatność magnetyczna. Kolejne podrozdziały zawierają skrócony opis krystalicznego pola elektrycznego oraz efektu magnetokalorycznego.

Trzeci rozdział opisuje bazowe związki  $\text{CeFeGe}_3$ ,  $\text{CeCoGe}_3$  i  $\text{PrCoGe}_3$ , ich strukturę krystaliczną oraz znane z literatury właściwości transportowe i magnetyczne. Rysunki w tym rozdziale są niezbyt starannie wklejone (przeskalowane) i przede wszystkim zbyt małe, a przez to nieczytelne.

Czwarty rozdział opisuje preparatykę próbek oraz metodykę badań. W podrozdziałach autor opisuje tu zagadnienia związane z dyfrakcją rentgenowską, pomiarami magnetycznymi, ciepłem właściwym, oporem elektrycznym, efektem Seebecka, spektroskopią fotoelektronów, obliczeniami z pierwszych zasad czy też nieelastycznym rozpraszaniem neutronów. Jeśli chodzi o obliczenia z pierwszych zasad, to nie jest opisane jak były one prowadzone dla analizowanych serii roztworów stałych. Stopy można modelować na różne sposoby, można na przykład podwoić komórkę elementarną w każdym kierunku i podstawić określone pozycje atomowe atomami domieszki, zmniejszając tym samym symetrię układu. Wtedy istotne jest opisanie które atomy były podstawiane, bo oczywiste jest że nie jest to obojętne dla uzyskanych wyników. Biorąc pod uwagę prezentowane w pracy wyniki, zdaje się że taki właśnie sposób wybrano, jednak bez informacji jak powielono komórkę elementarną oraz które pozycje podstawiono a także dlaczego wybrano konkretny model struktury o mniejszej symetrii wyniki te bazują na niejasnych założeniach. Całkowicie nieuporządkowane podstawienie, dowolnym pierwiastkiem i o dowolnej koncentracji można zrealizować przy użyciu podejścia koherentnego potencjału. W tej pracy autor miał jednak znacznie ułatwione zadanie, badane materiały były roztworami stałymi w których podstawiane atomy były sąsiadami w układzie okresowym. Przy takich założeniach możliwe jest zastosowanie przybliżenia wirtualnego kryształu i modelowanie dowolnych koncentracji, a nie tylko kilku szczególnych ułamkowych wartości zdefiniowanych symetrią powiększonej komórki elementarnej o zredukowanej symetrii. Autor rozprawy nie prowadził obliczeń struktury elektronowej, jednak prezentuje ich wyniki i powinien dokładnie opisać założenia i sposób w jaki zostały one wykonane, gdyż rzutuje to na uzyskane wyniki i ich interpretację.

Piąty i szósty rozdział zawierają właściwe wyniki badań eksperymentalnych badanych szeregów. Ostatni, siódmy rozdział zawiera wnioski i podsumowanie. Wyniki eksperymentalne przedstawione w rozdziałach piątym i szóstym podzielone są na mniejsze podrozdziały zawierające analizy wyników eksperymentalnych dotyczących:

- struktury krystalicznej (przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej)
- właściwości magnetycznych, w tym efektu magnetokalorycznego
- ciepła właściwego
- oporu elektrycznego
- efektu Seebecka
- pomiarów spektroskopii fotoelektronów
- obliczeń ab-initio
- nieelastycznego rozpraszania neutronów

Jak już wspomniałem, gdy chodzi o analizę danych dyfrakcyjnych, to przedstawione są jedynie rezultaty dopasowania parametrów sieciowych w funkcji koncentracji podstawnika oraz oszacowanie błędów dopasowania parametrów sieciowych. Brak jest jednak informacji o jakichkolwiek innych parametrach czy sposobie uzyskania tych dopasowań. Autorowi rozprawy zdarza się czasem używać niefortunnego sformułowania że stała sieciowa się zmienia (str. 86). Pomiary podatności magnetycznej i ich dopasowanie na podstawie zmodyfikowanego prawa Curie, dają bliskie oczekiwanym wartości momentów efektywnych, co świadczy o poprawnej stechiometrii badanych próbek. Autor prezentuje również wykresy krzywych Arrota dla badanych materiałów, co oceniam bardzo pozytywnie. Wyniki pomiarów ciepła właściwego są przedstawione jedynie dla obszaru niskotemperaturowego, autor pisze jednak że w temperaturze pokojowej badane materiały spełniają prawo Dulonga-Petita. Ilość atomów, będąca parametrem dopasowania krzywej Debye'a w szerokim zakresie temperatur jest innym popularnym sposobem weryfikacji czy próbka ma oczekiwaną stechiometrię. Do wykonania diagramu analogicznego do diagramu Doniacha dla szeregu  $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$  autor używa oszacowania temperatury  $T_{KKY}$  z pomiarów magnetycznych oraz temperatury Kondo z dopasowania pomiarów ciepła właściwego  $C(T)$ . Temperaturę Kondo autor szacuje na podstawie logarytmicznej zależności  $C/T$  typowej dla nielandauowskich cieczy Fermiego (wzór 5.2 wydaje się być nie do końca dobrze przepisany z referencji). Ponieważ autor dysponuje pomiarami ciepła właściwego w funkcji temperatury i pola magnetycznego, znacznie lepiej moim zdaniem było użyć modelu zaproponowanego w pracy opublikowanej w artykule *Phys. Lett.* 55 (1975) 38–40. W rozprawie doktorskiej nie znalazłem typowych dla materiałów silnie skorelowanych rozważań odnośnie współczynnika Wilsona lub relacji Kadowaki-Woodsa (na podstawie zaprezentowanych danych można je było przeprowadzić).

Oszacowanie wartościowości Ce oraz hybrydyzacji elektronów  $1f$  z pasmem przewodnictwa, często wykonuje się w oparciu o dekonwolucję widm fotoemisyjnych linii  $3d$  Ce na podstawie teorii Gunnarsona-Schönhammera. Autor rozprawy pisze w niej o tego typu analizach oraz prezentuje rysunki z dopasowaniami, jednak brakuje podanych parametrów dopasowania dla badanych materiałów (jak również statystycznych błędów dopasowania). Innymi słowy autor poświęca sporo miejsca na opis teorii Gunnarsona-Schönhammera, prezentuje rysunki z dopasowaniami, a nie podaje wartości energii hybrydyzacji i wartościowości Ce dla badanych próbek, ograniczając się do ogólnikowego stwierdzenia, że wartościowość Ce była bliska 3 a energia hybrydyzacji między 30 a 70 meV. Nie pisze również, dlaczego dla jednego szeregu użył tła zaproponowanego przez Shirley'a a dla drugiego przez Tougaard'a oraz jakiego kształtu linii użył w dopasowaniu.

W części z obliczeniami ab-initio brak przedstawionego porównania na jednym rysunku symulowanych widm fotoemisyjnych z pomiarami spektroskopowymi dla pasma walencyjnego, które pozwoliłoby stwierdzić czy użyta w obliczeniach wartość parametru  $U$  określającego dodatkowe korelacje między elektronami  $1f$  daje dobrą zgodność z eksperymentem. Parametr  $U$  w obliczeniach struktury elektronowej determinuje położenie poziomu  $1f$  a co za tym idzie bardzo wpływa na gęstość stanów na poziomie Fermiego (która jest możliwa bezpośrednio do wyznaczenia z pomiarów podatności magnetycznej i ciepła właściwego). Sprawdzenie jak wpływa wartość parametru  $U$  na zgodność wyników obliczeń z pomiarami eksperymentalnymi pozwala wybrać wartość tego parametru tak aby obliczenia miały największy sens fizyczny.

Bardzo ciekawy element pracy doktorskiej stanowią badania nieelastycznego rozpraszania neutronów oraz porównanie uzyskanych wyników z pomiarami ciepła właściwego i podatności magnetycznej. O ile sposób w jaki wykonano analizę ciepła właściwego dla dwóch wzbudzonych dubletów jest oczywisty, to sposób w jaki wykonano analizy podatności magnetycznej nie jest już taki jasny, np. skąd autor wziął wartości elementów macierzowych we wzorze 5.13 (brak tu referencji literaturowej). Dobrze byłoby też wyjaśnić jaka jest interpretacja fizyczna ujemnej temperatury w parametrach pola krystalicznego (strona 81).

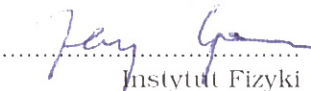
Te wszystkie uwagi nie umniejszają mojej wysokiej oceny przedłożonej rozprawy doktorskiej. Uważam, że napisana jest ona starannie i jej mocną stroną jest systematyczna analiza właściwości termodynamicznych i transportowych badanych materiałów. Widoczne w wielu miejscach monotoniczne trendy w zmianach parametrów dopasowania w funkcji domieszkania sugerują, że pomiary i próbki zostały wykonane rzetelnie oraz że być może dokładne pomiary składu technikami mikroskopii elektronowej czy spektroskopii masowej nie były konieczne.

Doktorant zamieścił w swojej pracy listę artykułów w których jest współautorem. Liczy ona

13 pozycji, które autor podzielił na te związane z tematem pracy doktorskiej (5 artykułów) oraz pozostałe. Wśród artykułów związanych z tematem pracy doktorskiej dwa zostały wysłane, ale jeszcze nie zostały zrecenzowane. Z pozostałych trzech dwa ukazały się w Journal of Alloys and Compounds a jeden w Acta Physica Polonica A. Jeśli chodzi o artykuły nie związane z tematem pracy, to w jednym z nich doktorant jest pierwszym oraz korespondencyjnym autorem, co pozwala przypuszczać, że miał bardzo istotny udział w jego powstaniu. Jest to artykuł opublikowany w Journal of Magnetism and Magnetic Materials o cienkich warstwach ceru naniesionych na podłoże krzemowe i przykryte warstwą palladu. Autor przedstawia w tym artykule wyniki pomiarów oporu oraz widm fotoemisyjnych dla takich warstw. Myślę, że ten artykuł, chociaż nie dotyczy badanych szeregów związków międzymetalicznych, to jednak jest związany z tematem pracy, zarówno poprzez zastosowaną metodologię (analiza widm fotoemisyjnych na podstawie teorii Gunarsona-Schönhammera) jak i badane próbki, w formie cienkich warstw ceru, wykazujących dyfuzję do warstwy metalu przejściowego - palladu. Poza jednym artykułem opublikowanym w 2017 roku w Acta Physica Polonica, pozostałe artykuły ukazały się w roku 2019 i 2020, są więc bardzo świeże, a mimo to autor ma już w sumie 11 cytowań według bazy Scopus.

W podsumowaniu stwierdzam że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr. Przemysław Skokowski spełnia wszystkie zwyczajowe i ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu o dopuszczenie Pana mgr. Przemysława Skokowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

dr hab. Jerzy Goraus

  
Instytut Fizyki  
Augusta Chełkowskiego  
Uniwersytet Śląski

