

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Przemysława Skokowskiego zatytułowanej
„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”**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska opisuje wyniki badań właściwości fizycznych dwóch serii roztworów stałych związku CeCoGe_3 : $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ i $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$. Związek wyjściowy jest dobrze znanym uporządkowanym magnetycznie układem ciężkofermionowym, który pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego o wartości 5,5 GPa przechodzi w temperaturze 0,7 K do stanu nadprzewodzącego. Krystalizuje on w strukturze tetragonalnej typu BaNiSn_3 , którą cechuje brak środka symetrii. Jest to o tyle ważne, że niecentrosymetryczność komórki elementarnej jest często atrybutem związków chemicznych o wyjątkowych właściwościach fizycznych (np. piezoelektryków); w przypadku nadprzewodnictwa ma ona kluczowe znaczenie dla trypletowego (czyli niekonwencjonalnego) parowania elektronów Coopera, co po raz pierwszy zostało odkryte w niecentrosymetrycznym związku CePt_3Si . Częściowe zastępowanie wybranych jonów w komórce elementarnej prowadzi do stopniowej modyfikacji struktury elektronowej badanego układu, a w konsekwencji do zmiany jego właściwości fizycznych. Śledzenie tych zmian w układach silnie skorelowanych pozwala na weryfikację dostępnych modeli teoretycznych, a niekiedy prowadzi do zupełnie niespodziewanych odkryć i jest pretekstem do formułowania nowych teorii.

Rozprawa ma charakter doświadczalny i jest oparta na badaniach takich wielkości i zjawisk fizycznych jak podatność magnetyczna i namagnesowanie, ciepło właściwe, opór elektryczny i magnetoopór, parametry sieci krystalicznej, efekt magnetokaloryczny oraz efekt Seebecka. Dodatkowo przeprowadzone zostały badania struktury elektronowej roztworów metodą spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (ang. *x-ray photoelectron spectroscopy*, XPS), których wyniki zostały porównane z symulacjami struktury pasmowej wykonanymi przez teoretyków – współpracowników doktoranta. Praca została wykonana w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu pod kierunkiem dra hab. Tomasza Tolińskiego, prof. IFM PAN jako promotora oraz pod kierunkiem dra inż. Karola Synoradzkiego jako promotora pomocniczego.

Praca liczy 159 numerowanych stron i jest poprzedzona stroną tytułową, zwyczajową dedykacją i podziękowaniami oraz spisem treści. Zasadnicza część rozprawy składa się z czterech rozdziałów mających charakter wstępu (strony od 1 do 38) oraz z trzech rozdziałów dotyczących wyników badań (strony od 39 do 125). Manuskrypt kończy się spisem literatury liczącym 192 pozycje, spisem rysunków i tabel oraz listą publikacji pana Przemysława Skokowskiego. Struktura rozprawy nie budzi moich zastrzeżeń, a wręcz uważam ją za wzorcową pod względem stosunku objętości treści o charakterze odtwórczym do objętości opisu efektów pracy doktoranta.

W rozdziale 1 autor zwięźle uzasadnia potrzebę podjęcia badań opisanych w rozprawie oraz określa cel swojej pracy, którym jest zbadanie wpływu modyfikacji składu chemicznego na właściwości fizyczne izostrukturalnych związków CeCoGe_3 , CeFeGe_3 i PrCoGe_3 w ramach dwóch serii roztworów: $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ i $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$. Związkiem wyjściowym jest w obu przypadkach uporządkowana magnetycznie faza CeCoGe_3 , a rolę rozcieńczalnika pełnią paramagnetyki. Inny jest natomiast charakter tych modyfikacji: w przypadku roztworów $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ zmianie ulega skład powłoki 3d, a w układzie $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$ – powłoki 4f. Dzięki podstawieniu kobaltu żelazem autor rozprawy zamierza przeprowadzić układ CeCoGe_3 przez kwantowy punkt krytyczny i określić jego właściwości w pobliżu tego punktu, a w przypadku zamiany ceru na prazeodym ma nadzieję uzyskać informacje na temat oddziaływań magnetycznych w serii związków RCoGe_3 (gdzie R oznacza jeden z pierwiastków ziem rzadkich). Tak sformułowany cel badań uważam za interesujący i ważny z punktu widzenia fizyki

silnych korelacji, przy czym brakuje mi wyraźnej hipotezy badawczej w przypadku układu $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$.

Rozdział 2 to przegląd zagadnień teoretycznych, wśród których znalazły się: konfiguracja elektronowa lantanowców, oddziaływanie Rudermana–Kittla–Kasuyi–Yosidy (RKKY), efekt Kondo, diagram Doniacha, kwantowy punkt krytyczny (ang. *quantum critical point*, QCP), nielandauowska ciecz Fermiego (ang. *non-Fermi liquid*, NFL), pole krystaliczne oraz efekt magnetokaloryczny. Założenia poszczególnych koncepcji autor zilustrował odpowiednimi wzorami oraz opisem najważniejszych parametrów. Zarówno treści przedstawione w tym rozdziale, jak i jego objętość uważam za bardzo dobrze dopasowane do tematyki rozprawy. Mam jedynie drobne zastrzeżenia do bardzo tradycyjnego i przez to zbyt uproszczonego opisu efektu Kondo jako zwykłego ekranowania momentów w przestrzeni prostej (rys. 2.2 na str. 10) oraz nazywania pola krystalicznego elektrycznym polem krystalicznym (str. 15), ponieważ żadne z tych podejść nie oddaje kwantowej natury opisywanych oddziaływań. Warto również zauważyć, że wspomniana przez autora konfiguracja Ce^{4+} (str. 6) nie została jak dotąd zaobserwowana doświadczalnie w postaci czystej nawet w związku CeO_2 (a właściwie CeO_{2-x}) czy też np. $\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_9)_2$ [zob. np. G. Krill i in., J. Phys. F: Metal Phys. 11 (1981) 1713–25; F. J. Schelter, Nature Chem. 5 (2013) 348].

Kolejny rozdział poświęcony jest szczegółowemu opisowi związków chemicznych CeCoGe_3 , CeFeGe_3 i PrCoGe_3 stanowiących punkt wyjścia do badań mgra Skokowskiego. Sporo miejsca autor poświęca ich strukturze krystalicznej typu BaNiSn_3 , która jest jedną ze struktur (obok BaNiO_3 i SmNiGe_3), w których krystalizują związki 1:1:3. Zostało również tutaj przedstawione i omówione podobieństwo struktury BaNiSi_3 do bardzo znanych struktur typu ThCr_2Si_2 , CaBe_2Ge_2 i BaNiSi_3 , które wywodzą się ze struktury typu BaAl_4 . Zauważyłem w tym opisie tylko drobną nieścisłość: w literaturze często podaje się błędnie, że struktura CaBe_2Ge_2 jest niecentrosymetryczna (co sugeruje zresztą wybór komórki elementarnej na rys. 3.1 na str. 20). Tymczasem jej grupa przestrzenna $P4/nmm$ z całą pewnością posiada środek symetrii (tzn. opisywana jest operatorem symetrii $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$).

Rozdział 3 kończy się opisem właściwości fizycznych związków CeCoGe_3 , CeFeGe_3 i PrCoGe_3 , z których pierwszy – poza wspomnianym wcześniej nadprzewodnictwem – wykazuje bardzo złożone właściwości magnetyczne: jedna z japońskich grup badawczych podaje, że po przyłożeniu ciśnienia pojawia się nawet osiem różnych faz magnetycznych. Swego czasu szeroko badane były również roztwory CeCoGe_3 „Si”, w których zidentyfikowano obszar NFL mający swe źródło prawdopodobnie zarówno w bliskości kwantowego punktu krytycznego, jak i w nieporządku strukturalnym. Z kolei związek CeFeGe_3 jest opisywany w literaturze jako paramagnetyczny związek ciężkofermionowy z wysoką temperaturą Kondo, a związek PrCoGe_3 jako paramagnetyk niewykazujący obecności silnych korelacji elektronowych.

W rozdziale 4 opisane zostały wszystkie metody badawcze wykorzystane przez doktoranta w jego badaniach, w tym metody syntezy próbek oraz użyta aparatura i oprogramowanie. Wszystkie badane związki chemiczne zostały spreparowane metodą topienia składników w łuku elektrycznym lub metodą indukcyjną, a następnie scharakteryzowane za pomocą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (te ostatnie eksperymenty były wykonane w INTiBS PAN we Wrocławiu). W ramach charakteryzacji fizycznej próbek autor wykonał pomiary namagnesowania, ciepła właściwego, oporu elektrycznego oraz siły termoelektrycznej przy użyciu platformy pomiarowej PPMS (ang. *Physical Property Measurement System*) w zakresie od temperatury pokojowej do 2 K i w zakresie pól magnetycznych od 0 do 9 T, przy czym pomiary oporu trzech najciekawszych próbek zostały rozszerzone do 500 mK we współpracy z naukowcami z Koszyc na Słowacji. Struktura elektronowa została zbadana metodą spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (ang. *x-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) we współpracy z naukowcami z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Wyniki doświadczeń zostały następnie porównane z symulacjami struktury elektronowej kilku reprezentatywnych składów wykonanymi przez dra inż. Mirosława Werwińskiego z IFM PAN w Poznaniu. Uzupełnieniem badań doktoranta były pomiary

niesprężystego rozpraszania neutronów wykonane w Instytucie Lauego–Langevina w Grenoble we Francji na dwóch próbkach. Zakres wykonanych eksperymentów uważam za ponadprzeciętny. Widać, że doktorant miał świadomość złożoności badanych układów i nie dobierał eksperymentów przypadkowo, ale starał się wybierać metody odpowiednie do postawionych pytań. Jedyne nad czym można tutaj ubolewać, to skromny (jak na poszukiwania kwantowego punktu krytycznego) zakres temperatur, w jakich wykonano badania – nie ulega wątpliwości, że do uzyskania pełnego obrazu wymagane są pomiary w zakresie milikelwinów.

W kolejnych dwóch rozdziałach przedstawiono i przeanalizowano uzyskane wyniki badań. Rozdział 5 opisuje układ $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$. Zamieszczony tam przykładowy dyfraktogram rentgenowski pokazuje, że próbki wykorzystane w badaniach były dobrej jakości (nie zawierały wykrywalnych ilości obcych faz). Wyznaczone na podstawie dyfraktogramów parametry sieci i objętość komórki elementarnej zmieniają się monotonicznie wraz z rosnącym stężeniem żelaza, co jest zgodne z oczekiwaniami, przy czym w okolicach składu z $x = 0,6$ widoczna jest zmiana szybkości ich wzrostu, co autor przypisuje wzmocnieniu hybrydyzacji po prawdopodobnym przekroczeniu kwantowego punktu krytycznego. W ślad za zmianą składu chemicznego ewoluują również właściwości fizyczne badanego układu. Bardzo wyraźne jest zwłaszcza obniżanie się temperatury uporządkowania magnetycznego i zmiana jego charakteru (dobrze widoczna na rys. 5.3 na stronie 44), wyraźnie widoczne nie tylko we właściwościach magnetycznych, ale również w cieple właściwym i oporze elektrycznym. O ile sam fakt obniżania się tej temperatury jest bezsporny, o tyle zaproponowana przez autora szczegółowa interpretacja charakteru obserwowanej przemiany magnetycznej (czy raczej kaskady takich przemian) na podstawie wyników pomiarów namagnesowania wymaga moim zdaniem potwierdzenia dalszymi badaniami (np. neutronografią). Niemniej jednak podoba mi się rozbudowana dyskusja możliwej struktury magnetycznej i wysunięte przez autora argumenty.

Na podstawie analizy ciepła właściwego próbek $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ doktorant wysuwa hipotezę o formowaniu się stanu NFL w zakresie $x = 0,5\text{--}0,6$ i dyskutuje potencjalne jego przyczyny. Jedyne zastrzeżeniem, jakie mam do tej części jest sposób wyznaczenia temperatury Kondo: autor użył wzoru 5.3, który wynika z modelu opracowanego dla paramagnetycznych sieci Kondo (warto przeanalizować pod tym kątem model opisany w pracy Bredla, Steglicha i Schottego cytowanej w rozprawie jako pozycja [8]). Nie mam uwag do sposobu wyznaczenia parametru γ^* , ale obliczanie z niego T_K przy użyciu wzoru 5.3 uważam za niezgodne z założeniami tego modelu.

Analiza wyników pomiaru oporu elektrycznego i współczynnika Seebecka potwierdziła przechodzenie układu ze stanu uporządkowanego magnetycznie (dla wartości $x < 0,5$) przez obszar NFL ($0,5 \leq x \leq 0,7$) do stanu cieczy Fermiego ($x > 0,7$), a także występowanie rozpraszania Kondo w obecności silnego pola krystalicznego w wyższych temperaturach w całym badanym zakresie stężeń żelaza. Za najciekawszy element tej analizy uważam wyznaczenie wykładników funkcji potęgowej opisującej w niskich temperaturach opór elektryczny próbek paramagnetycznych. Wykładniki te bardzo wyraźnie pokazują ewolucję układu w obszarze NFL–FL. Jedyne moim zastrzeżeniem do fragmentu opisującego właściwości transportowe jest pominięcie przez autora milczeniem parabolicznego i wklęsłego kształtu krzywych ujemnego magnetooporu (przewidzianego bardzo znanym modelem Schlottmanna) zarejestrowanych w obszarze paramagnetycznym i przedstawionych na rys. 5.13a, 5.13b i 5.13c, a także ewidentny brak tego typu krzywych na rys. 5.13d, 5.13e i 5.13f.

Dalej autor prezentuje wyniki pomiarów widm XPS zarejestrowane w temperaturze pokojowej, które analizuje pod kątem ewentualnej ewolucji stanów elektronowych pochodzących od poszczególnych jonów. Zgodnie z oczekiwaniami w zmierzonych widmach nie widać żadnych istotnych zmian w strukturze elektronowej germanu, w walencyjności ceru (bliskiej $3+$), ani w szacowanej energii hybrydyzacji. Natomiast w pasmach walencyjnych można dostrzec wyraźne przesunięcie (wraz ze wzrostem stężenia żelaza) pasm $3d$ żelaza i kobaltu oraz $4f^0$ ceru w stronę poziomu Fermiego. Wyniki obliczeń współpracowników doktoranta potwierdzają te ustalenia,

a ponadto pokazują, że wyznaczone wartości teoretyczne współczynników Sommerfelda są w przypadku roztworów $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ mocno zaniżone w stosunku do wartości eksperymentalnych. Świadczy to o tym, że zwiększone elektronowe ciepło właściwe nie wynika z krzywizny pasm, ale najprawdopodobniej z hybrydyzacji, której obliczenia nie uwzględniały. Opis struktury elektronowej kończy szczegółowa analiza transferów ładunków i obsadzeń poszczególnych pasm, na podstawie której mgr Skokowski stwierdza, że wiązania w związkach wyjściowych tworzą elektrony 5d ceru, 3d żelaza i ceru oraz 4p germanu.

Ostatnim z przeprowadzonych na układzie $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$ eksperymentów było niesprężyste rozpraszanie neutronów (ang. *inelastic neutron scattering*, INS). W temperaturze 50 K zbadano dwie reprezentatywne próbki: z $x = 0$ oraz $x = 0,6$. Uzyskane wyniki, tzn. wartości wzbudzeń drugiego i trzeciego poziomu pola krystalicznego (odpowiednio 220 i 320 K) są zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi. W przypadku roztworu $\text{CeCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Ge}_3$ widać dodatkowe wzbudzenia, które autor przypisuje zmienionemu jakościowo (przez dodatkowy składnik – żelazo) otoczeniu ceru. Bardzo ciekawa jest w tym kontekście analiza ilościowa ciepła właściwego i podatności magnetycznej, dzięki której potwierdzono nie tylko energie poziomów pola krystalicznego, ale również wyznaczono parametry B_{kq} pola krystalicznego. W przypadku ciepła właściwego autor obliczył ponadto przyczynki pochodzące od podsieci kobaltowej i żelazowej, które porównał z wynikami eksperymentu (rys. 5.25).

Najciekawszym fragmentem rozdziału 5 jest kończący go i mający charakter częściowego podsumowania opis diagramu fazowego układu $\text{CeCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$, na którym zaznaczono temperatury przejść fazowych, temperatury koherencji i obszar NFL. Na jego podstawie określono prawdopodobne położenie kwantowego punktu krytycznego typu SDW, o ile (jak słusznie zaznacza Autor) nie jest on przykryty obszarem nieporządku. Uzyskane wyniki są spójne, więc diagram nie budzi zastrzeżeń. Autor słusznie zauważa, że zaobserwowane zmiany właściwości fizycznych roztworów wynikają głównie ze zmiany ilości elektronów 3d, a nie z ciśnienia chemicznego, ponieważ zmiana wymiarów komórki elementarnej badanego układu jest niewielka. Na zakończenie doktorant proponuje przeprowadzenie dalszych i bardzo konkretnych badań, które pomogłyby zweryfikować ustalenia poczynione w tej części rozprawy. W szczególności proponuje zbadanie innych roztworów (rodowo-żelazowych oraz irydowo-żelazowych), czego celem byłaby imitacja ujemnego ciśnienia przy zachowaniu ilości elektronów na najbardziej zewnętrznej powłoce d.

W rozdziale 6 opisane zostały badania właściwości fizycznych układu $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoGe}_3$, w którym zastosowano znacznie rzadziej spotykane w literaturze izostrukturne podstawienie jednego pierwiastka magnetycznego (ceru) innym, również magnetycznym (prazeodymem). Pozwoliło to autorowi rozprawy prześledzić ewolucję układu indukowaną przede wszystkim zwiększeniem ilości elektronów 4f, a nie jej zmniejszeniem (jak to ma miejsce np. w roztworach typu Ce–La), czy też zmianą otoczenia jonu magnetycznego (jak w opisywanych wcześniej roztworach kobaltowo-żelazowych). Kontrola próbek za pomocą rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej potwierdziła ich dobrą jakość oraz bardzo małą zmianę parametrów sieci (poniżej 1%). Pomiary podatności i namagnesowania pokazały natomiast zgodny z oczekiwaniami stopniowy zanik uporządkowania magnetycznego wraz ze wzrostem stężenia prazeodymu. Co ciekawe, również w tym układzie autor zaobserwował wyraźne wzmocnienie ferromagnetyzmu układu w próbce z niewielką ilością jonów-podstawników (w przypadku roztworów z żelazem był to związek $\text{CeCo}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Ge}_3$, a tutaj jest to $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{CoGe}_3$). Moim zdaniem może to być związane ze znaną z literatury tendencją jonów magnetycznych do tworzenia zlepków (czyli do tzw. klasteryzacji), a weryfikacja tej hipotezy (np. metodami mikroskopowymi) mogłaby być jednym z kierunków dalszych badań.

Całkowity zanik uporządkowania magnetycznego autor stwierdza dla stężeń z $x > 0,5$, choć pozostałości histerezy magnetycznej świadczą o szczątkowej obecności ferromagnetyzmu w tych próbkach (rys. 6.3c i 6.3d). W tym miejscu chciałbym zwrócić uwagę na niepoprawny opis osi wykresów na rys. 6.3 (dotyczy to również rys. 5.3): nie wszystkie krzywe na 6.3 pokazują podatność magnetyczną, ponieważ ta jest zdefiniowana jako pochodna namagnesowania po polu magnetycznym.

W przypadku zależności liniowej $M(H)$ jest to oczywiście tożsame z dzieleniem M przez H , ale w przypadku ferromagnetyków na pewno nie jest to prawdą. Dlatego bezpieczniej jest w takiej sytuacji stosować zapis M/H .

Autor próbuje wyznaczyć temperatury przejść fazowych przy użyciu tzw. skalowania Arrotta, jednak nie udaje mu się to ze względu na – jak twierdzi – wkład pochodzący od pola krystalicznego. Moim zdaniem przyczyna niepowodzenia jest bardziej ogólna: do analizy złożonego zachowania zastosowano stosunkowo proste skalowanie, które pomija wiele efektów występujących w rzeczywistych materiałach (nie tylko pole krystaliczne, ale przede wszystkim anizotropię magnetokrystaliczną i domeny ferromagnetyczne). Problem ten można przeważnie ominąć używając do konstrukcji wykresów Arrotta fragmentów izoterm $M(H)$ z obszaru bliskiego nasyceniu ferromagnetycznemu (w praktyce: z zakresu wysokopoleowego). Jednak w przypadku silnej anizotropii, próbek polikrystalicznych i reorientacji momentów magnetycznych nawet to może nie wystarczyć. Niemniej jednak z pomocą przychodzi autorowi analiza efektu magnetokalorycznego, która pozwala mu na dość jednoznaczne określenie temperatur przejść fazowych w badanych roztworach. Wyniki pomiarów ciepła właściwego potwierdzają przesuwanie się przejścia fazowego w stronę niskich temperatur wraz ze wzrostem zawartości prazeodymu oraz pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego. W połączeniu z wynikami badań właściwości magnetycznych sugeruje to ferrimagnetyczny charakter uporządkowania układu $Ce_{1-x}Pr_xCoGe_3$. Podoba mi się, że autor bierze pod uwagę ten fakt przy wyznaczaniu współczynnika Sommerfelda: z powodu bliskości przejścia fazowego nie używa oznaczenia γ , ale wyznacza współczynnik C/T w temperaturze 2 K. Zaobserwowane stosunkowo niewielkie wzmocnienie tego współczynnika w zakresie uporządkowanym przypisuje on nieporządkowi strukturalnemu.

W dalszej kolejności w rozprawie zaprezentowane są wyniki pomiarów oporu elektrycznego, w których wyraźnie widać zmiany wartości oporu związane z wprowadzonym do układu nieporządkiem strukturalnym. Najciekawsze moim zdaniem są wyniki pomiarów magnetooporu związku $PrCoGe_3$, którego wartości osiągają w 2 K i w 9 T poziom 250 %. Autor omawia możliwe przyczyny tego zjawiska i konkluduje, że jest to prawdopodobnie związane ze dużą zmianą ruchliwości nośników pod wpływem pola magnetycznego. Badania właściwości transportowych uzupełniają pomiary współczynnika Seebecka, który w związku $Ce_{0.8}Pr_{0.2}CoGe_3$ osiąga wartość około 45 $\mu V/K$ (dość dużą jak na związki międzymetaliczne), a w związku $Ce_{0.2}Pr_{0.8}CoGe_3$ pokazuje anomalną zależność temperaturową (tj. logarytmiczny wzrost w $S(T)/T$ w niskich temperaturach). Ponadto we wszystkich roztworach zależność współczynnika Seebecka od temperatury ma wyraźne cechy gęstych układów Kondo z silnym polem krystalicznym.

Pomiary XPS pokazały, że zgodnie z oczekiwaniami stany elektronowe związane z jonami kobaltu i germanu nie zmieniają swojej energii pod wpływem rozcieńczania ceru prazeodymem. Widoczne jest natomiast stopniowe zanikanie sygnału pochodzącego od ceru i jednocześnie wzrost sygnału pochodzącego od prazeodymu. Dokładniejsza analiza krzywych pomiarowych i wyznaczenie z niej obsadzenia poziomu 4f pokazała, że w przypadku ceru jest ono bliskie jedności w każdej zbadanej próbce zawierającej cer. Wyniki obliczeń struktury elektronowej z zasad pierwszych zdają się potwierdzać uzyskane wyniki badań spektroskopowych. Pokazują one, że w związku $CeCoGe_3$ elektrony 4f są zlokalizowane blisko powierzchni Fermiego, a w związku $PrCoGe_3$ są one umiejscowione głęboko pod nią. W związku pośrednim ($Ce_{0.5}Pr_{0.5}CoGe_3$) struktura elektronowa jest niemal prostą kombinacją struktur związków wyjściowych. Ponadto wyznaczone zostały transfery ładunku i obsadzenia poszczególnych powłok elektronowych oraz momenty magnetyczne jonów ceru i prazeodymu. W przypadku ceru okazały się one bliskie momentom wyznaczonym doświadczalnie (tj. neutronograficznie).

Rozdział poświęcony roztworom z prazeodymem kończy się skonstruowaniem i omówieniem diagramu fazowego układu $Ce_{1-x}Pr_xCoGe_3$. W przeciwieństwie do roztworów $CeCo_{1-x}Fe_xGe_3$ obserwuje się tutaj wygaszenie uporządkowania spowodowane osłabieniem hybrydyzacji, a nie jej wzmocnieniem,

co zostało jasno przedstawione na rys. 6.20 na str. 115. Na poparcie swojej hipotezy autor przytacza szereg argumentów w postaci własnych wyników i przykładów z literatury, a ponadto proponuje dalsze eksperymenty, które mogłyby tę hipotezę zweryfikować.

Rozdział 7 jest ostatnim rozdziałem rozprawy. Zebrane i omówione są w nim najważniejsze wnioski z poprzednich dwóch rozdziałów, przy czym autor zastosował tutaj bardzo pomocny w czytaniu podział ze względu na czynnik odpowiedzialny za obserwowaną ewolucję właściwości fizycznych badanych układów (tj. elektrony d, elektrony f, ciśnienie chemiczne oraz nieporządek strukturalny i magnetyczny). Badane układy są porównane ze znanymi z literatury związkami z rodziny CeTGe_3 oraz CeTSi_3 . Nie zabrakło tutaj też propozycji dalszych eksperymentów wraz z informacjami, które można by dzięki nim uzyskać.

Bibliografia rozprawy jest bardzo rozbudowana. Obejmuje szeroki przedział czasowy i zawiera cytowania o różnej wadze: od prac fundamentalnych, dobrze znanych w środowisku osób zajmujących się silnymi korelacjami, do prac bardzo świeżych i istotnych dla wąskiej grupy specjalistów. Lista publikacji autora liczy 5 pozycji ściśle związanych z tematyką doktoratu (w tym 1 pracę w czasopiśmie *Acta Physica Polonica A* i 2 artykuły w czasopiśmie *Journal of Alloys and Compounds*) oraz aż osiem artykułów spoza tej tematyki (opublikowanych w takich renomowanych czasopismach jak *Materials*, *Journal of Molecular Structure*, *Material Chemistry and Physics*, *Journal of Applied Physics*, *Journal of Rare Earth*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* oraz *Journal of Solid State Chemistry*). Warto podkreślić, że dwie publikacje powstały bez udziału promotorów mgra Skokowskiego. To pokazuje duże zaangażowanie doktoranta w życie naukowe jednostki macierzystej oraz świadczy o tym, że jego umiejętności są cenione przez innych naukowców.

Strona redakcyjna rozprawy nie budzi moich zastrzeżeń. Uważam wręcz, że manuskrypt został przygotowany bardzo starannie, a nawet wzorcowo. Rzucają się w oczy piękne i czytelne ilustracje, a język pracy jest poprawny i bardzo trudno jest w nim znaleźć poważne błędy. W całej, obszernej przecież rozprawie dostrzegłem ich zaledwie kilka (k_V zamiast k_B na str. 7, brak podstawy potęgi we wzorze na T_K na rys. 2.3 na str. 11, określenie krystalograficzna zamiast krystaliczna na str. 19 oraz o 1s zamiast O 1s na str. 65). Zwróciły moją uwagę również pewne albo niepoprawne, albo co najmniej mało eleganckie sformułowania i określenia (np. w funkcji czegoś zamiast jako funkcję czegoś, nieelastyczne zamiast niesprężyste, krótkozasięgowe zamiast bliskozasięgowe, magnetyzacja zamiast namagnesowanie, dla czegoś zamiast czemuś) oraz spora ilość nieuzasadnionych przecinków. Nie są to jednak poważne uchybienia i absolutnie nie psują one bardzo dobrego wrażenia, jakie zrobił na mnie recenzowany manuskrypt.

Podsumowując, mgr Przemysław Skokowski podjął się zbadania dość trudnego problemu naukowego, jakim jest określenie wpływ modyfikacji składu chemicznego na właściwości dobrze znanego niecentrosymetrycznego nadprzewodnika ciężkofermionowego CeCoGe_3 . Wyraźnie sformułowany cel badań został zrealizowany przez wykonanie szeregu eksperymentów (od syntezy i charakteryzacji strukturalnej próbek polikrystalicznych, poprzez pomiary właściwości termodynamicznych i transportowych, aż do spektroskopii fotoelektronów i neutronografii) oraz ich dogłębną analizę i porównanie z wynikami obliczeń struktury elektronowej z zasad pierwszych. Uzyskane wyniki są niewątpliwie cennym wkładem w rozwój fizyki silnych korelacji elektronowych: rzuca się w oczy nie tylko duża ilość i różnorodność zebranych danych eksperymentalnych, ale także ogrom informacji, jakie udało się autorowi uzyskać dzięki ich analizie. Mgr Skokowski bardzo swobodnie operuje pojęciami fizycznymi i modelami teoretycznymi, jego narracja jest płynna, dyskusja wyników bardzo rozbudowana, a wyciągnięte wnioski są konkretne, logiczne i spójne. O dojrzałości naukowej autora świadczy też umiejętność stawiania nowych pytań i proponowania kolejnych eksperymentów, które na te pytania mogłyby dać odpowiedź. Nie można też pominąć faktu wyjątkowo starannego przygotowania manuskryptu. Moje nieliczne uwagi zawarte w recenzji mają charakter polemiki naukowej i absolutnie nie wpływają w istotny sposób na wysoką ocenę rozprawy.

Dlatego stwierdzam, że przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska bez wątpienia przedstawia oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a także wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w zakresie fizyki ciała stałego oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Tym samym spełnia ona (i to z naddatkiem) ustawowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. W związku z tym składam wniosek do Rady Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie pana mgr Przemysława Skokowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc zaś pod uwagę wysoki poziom rozprawy (zwłaszcza dużą różnorodność wykonanych eksperymentów, imponującą głębię przeprowadzonych analiz i rozbudowaną dyskusję uzyskanych wyników) oraz dorobek publikacyjny doktoranta, wnoszę również o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.

Adam Pikul