

Instytut Fizyki
Uniwersytet Śląski

Recenzja pracy doktorskiej mgr Karola Synoradzkiego pt. „*Własności magnetyczne, elektryczne i termodynamiczne związków $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_4Mn_yAl_{1-y}$* ”.

Autor rozprawy doktorskiej analizuje własności strukturalne, magnetyczne i termodynamiczne stopów międzymetalicznych, które otrzymał na bazie czterech związków: $CeCu_4Mn$, $CeCu_4Al$, $CeNi_4Mn$ i $CeNi_4Al$. Poprzez odpowiednie mieszanie związków bazowych otrzymuje złożone układy $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_4Mn_yAl_{1-y}$, w których różne efekty dominują własności stanu podstawowego, mianowicie korelacje f-elektronowe, długozasięgowe oddziaływania magnetyczne typu RKKY, nieporządek atomowy, pole krystaliczne, efekt Kondo i fluktuacje ładunkowe typu fluktuującej wartościowości atomów ceru. Złożoność komplikuje występowanie uporządkowania typu szkło spinowe, które w przypadku badanych związków i stopów ma uwarunkowania wynikające z własności geometrycznych (typ struktury Kagomé) i/lub nieporządku atomowego układów.

Badania eksperymentalne i prezentacje wyników poprzedza obszerny przegląd na bazie danych literaturowych, który zarazem stanowi wprowadzenie do fizyki układów z silnie skorelowanymi elektronami i magnetyzmu w tych układach. Autor omawia zagadnienia związane z występowaniem kwantowych cieczy fermionowych i towarzyszących zjawisk jak przemiany kwantowe w kwantowym punkcie krytycznym (QCP), bazując na diagramie Doniacha. W. Autor zauważa, że dokładny mechanizm dużej wartości masy efektywnej nie jest znany, z tym do końca trudno się zgodzić; teoretycznie dobrze uzasadniono, że oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy elektronami prowadzą do silnego wzrostu masy efektywnej, a nawet do jej rozbieżności w pobliżu QCP. Nie jest też fortunne użycie pojęcia „ciecz niefermionowska”, lepszym określeniem wydaje się *nielandauowska ciecz Fermiego*. W przypadku opisu $CeNi_4Al$ autor opisuje ten związek jako wykazujący fluktuującą wartościowość, powołując się na Ref. 81. Warto jednak przedyskutować to zjawisko, mianowicie przy tak małej energii hybrydyzacji ($\Delta \sim V^2 \approx 40$ meV, gdzie V jest elementem macierzy hybrydyzacji) fluktuująca wartościowość Ce wynosi aż 12%, co jest trudne do uzasadnienia w przypadku tak małej wartości energii Δ . W rozdziale 5.3.3 (str. 81) Autor słusznie zresztą sugeruje, że mała wartość energii Δ jest typowa dla układów na bazie Ce ze stabilną powłoką 4f, co oznacza lokalizację, a nie fluktuację ładunkową, z czym się zgadzam. Jak więc powiązać wyjątkowo małą wartość Δ i silną fluktuację ładunkową w $CeNi_4Al$?

W miejsce pojęcia „*struktura kubiczna*” w literaturze polskiej utarło się pojęcie „*struktura regularna*”. Warto jednak zaznaczyć, że wstęp teoretyczny jest wyczerpującym wprowadzeniem do opisu i analizy zbadanych efektów prezentowanych w dalszej części pracy. Kilka mniej istotnych niedociągnięć nie będę tu podkreślał.

Doktorant otrzymał serię próbek polikrystalicznych: $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Mn}$, $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Al}$, $\text{CeCu}_4\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}$ i $\text{CeNi}_4\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}$ metodą topienia indukcyjnego. Próbki poddano analizie dyfrakcji rentgenowskiej a jakość sprawdzano dopasowaniem na bazie metody Rietvela. Miara jakości otrzymanego materiału jest współczynnik Bragga R_B i współczynnik strukturalny R_F . Przyjmuje się, że dla układów jednofazowych dobrej jakości zarówno R_B i R_F wynoszą ok. 5%, takie (lub nieco gorsze) rezultaty uzyskano dla próbek o stechiometriach z $x(y) = 0$, natomiast dla stopów parametry opisujące dopasowanie struktury policzonej do widm dyfrakcyjnych jest znacznie gorsze. Taki efekt jest uzasadniony w przypadku stopów, choć w niektórych przypadkach (Tabela 5.1, 5.6, 5.16) współczynniki dopasowania są zbyt duże (nawet ~20%). Zależność parametrów sieciowych szeregu w funkcji koncentracji elementu podstawianego (x , y) jest natomiast liniowa co sugeruje, że otrzymane stopy są miarę jednorodne.

Autor rozprawy prezentuje bogaty zbiór wyników z pomiarów podatności magnetycznej (dc , ac), ciepła właściwego, oporności elektrycznej, które uzupełnia o badania struktury elektronowej metodą XPS i o badania neutronograficzne. Prezentacja wyników jest czytelna, Autor dzieli rozprawę na rozdziały poświęcone poszczególnym szeregom wymienionym w recenzji wyżej. Każdy szereg otrzymany z mieszania odpowiednich związków wyjściowych ma na celu wyjaśnienie udziału na własności stanu podstawowego określonych przyczyn: w tym nieporządku atomowego i własności strukturalnych prowadzących do zachowań typu szkło spinowe, formowania się stanów ciężko fermionowych w sieciach Kondo, oraz złożonych uporządkowań magnetycznych. Analiza wyników jest poprawna, ponadto wskazuje na duże wiadomości Autora w zakresie podstaw fizyki ciała stałego i magnetyzmu.

Dla szeregu $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Mn}$ wykazano stan szklisty, jestem pełen uznania dla Autora, który stosuje kompleksowe metody magnetyczne, głównie oparte na podatności zmiennoprądowej, do interpretacji zjawisk. Na bazie prac teoretycznych Vogela-Fulchera wykazuje zależność temperatury T_f zamrażania momentów magnetycznych od częstotliwości przyłożonego pola magnetycznego, co jednoznacznie wskazuje na magnetyczny stan szklisty układu. Wyznaczył też i zinterpretował czasowe zależności namagnesowania, opisał stany relaksacyjne układu.

Podobnie, bardzo rzetelna analiza pomiarów ciepła właściwego i oporności elektrycznej w polu magnetycznym dokumentuje stan szkła spinowego w układzie $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Mn}$. Na stronie 52 Autor przedstawia magnetyczny diagram fazowy na płaszczyźnie T - x dla szeregu $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Mn}$. Ciekawym doniesieniem jest faza mieszana SG+FM dla pośrednich koncentracji Ni. Sugeruję dalsze prace w tym zakresie stężeń, złożoność zjawiska jest ciekawa, choćby ze względu na wykazanie, które z jonów odpowiedzialne są za złożony magnetyzm układu. Warto też poprzeć te wyniki obliczeniami struktury elektronowej dla pasm spolaryzowanych z uwzględnieniem ewentualnych korelacji elektronowych ($U \neq 0$). Zgadzam się z Autorem, że analiza pola krystalicznego na bazie uzyskanych wyników jest trudna, choć pole krystaliczne niewątpliwie ma istotny udział na mierzone wielkości termodynamiczne.

W rozdziale 5.2 w szeregu $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Al}$ analizowane jest przejście od związku ciężko fermionowego CeCu_4Mn do układu z fluktuującą wartościowością CeNi_4Mn . Do opisu podatności magnetycznej związków o dużej zawartości Ni ($x \geq 0.75$) stosowany jest model dwupoziomowy Salesa-Wohllebena, który daje dobrą zgodność pomiędzy modelowaną temperaturą fluktuacji T_{SF} i temperaturą paramagnetyczną Curie-Weissa $|\theta_p|/n$, gdzie $n \sim 2-4$. Ponieważ układ nie wykazuje *niejednorodności magnetycznych*, możliwa jest analiza zarówno oporności elektrycznej jak i ciepła właściwego w oparciu o modele na bazie efektu

Kondo z włączeniem udziału efektu pola krystalicznego. Autor stosuje model Schotte-Schotte z udziałem nisko symetrycznego pola krystalicznego do opisu ciepła właściwego. Ten wynik jest w moim przekonaniu efektowny i świadczy o umiejętnościach i wiedzy Autora. Udało się dla szeregu $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Al}$ wyznaczyć strukturę dubletów rozszczepionych polem krystalicznym, zależną od koncentracji x . Zależność jest dość silna i wskazuje na istotny udział jonu Ni podstawianego do sieci CeCu_4Mn . Przemianę ciężki fermion - *fluktuująca wartościowość* obrazuje diagram 5.40.

W rozdziale 5.3 opisane są wyniki kompleksowych badań szeregu $\text{CeCu}_4\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}$, w którym badania skupiają się na współistnieniu stanu ciężkiego fermionu i szkła spinowego. Podobnie jak dla $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Mn}$, Autor bada i analizuje podatność dynamiczną i podatność dc, transport elektryczny i ciepło właściwe, a badania uzupełnione są pomiarami widm XPS. Ciekawa jest konkluzja *dwukanałowego efektu Kondo* związanego z rozpraszaniem elektronów na jonach Ce i Mn. Efekty korelacji d-elektronowych w układach Ce są ostatnio intensywnie badane, ta praca ma i tu swój istotny wkład do literatury światowej, choć interpretacja jest nieco spekulatywna i powierzchowna. Kompleksowe badania porównawcze w szeregu $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Mn}$ wykluczyły w CeCu_4Al stan szkła spinowego typu nieporządku atomów „*niemagnetycznych*”, ta konkluzja jest istotna i nowa.

Pracę kończy zbadanie wpływu podstawiania jonów Al jonami Mn na własności stanu podstawowego w $\text{CeCu}_4\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}$. Układ jest bardzo złożony, na efekty silnie skorelowanych elektronów nakładają się wyraźne efekty od niejednorodności magnetycznych ułożone na oddziałujących jonach Mn. Autor podejmuje próbę analizowania poszczególnych oddziaływań, i to z sukcesem, choć analiza wyników może prowadzić do pewnych spekulacji w obszarze silnych zaburzeń szkła spinowego.

Uwagi końcowe: Pan Karol Synoradzki przedstawił do recenzji bardzo ciekawą pracę eksperymentalną. Ciekawe wyniki, rzetelne pomiary, a w szczególności dobre przygotowanie teoretyczne do ich analizy. O ile nie zachwyciła mnie część wprowadzająca, nie wykraczająca poza standardy, to część eksperymentalna zasługuje na wyróżnienie. Rzetelna, oparta na dużej wiedzy analiza wyników, zasadne eksperymenty, wnikliwa analiza procesów dynamicznych, zasługuje na wysoką ocenę. Takie jest moje stanowisko, eksperymentatora. Czy w pełni Autor odpowiedział na postawione we wstępie założenia? Odczuwam niedosyt, oczekiwałem modelowania jaki wpływ ma zmieniająca się liczba elektronów walencyjnych i efekty hybrydyzacji pomiędzy stanami f-elektronowymi a pasmem przewodnictwa na stan podstawowy układu, w oparciu o teoretyczny model Andersona. Jest to jednak wymaganie mocno wykraczające poza pracę doktorską. Chciałbym tu zachęcić doktoranta do dalszych studiów, być może będzie to dobry temat Jego rozprawy habilitacyjnej.

Pracę doktorską mgr Karola Synoradzkiego oceniam bardzo dobrze, uważam też, że praca powinna być wyróżniona. Wnioskuje też o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów związanych z tą rozprawą, zgodnie z obowiązującą ustawą.