

Kraków, dnia 3.11.2014 r.

## OPINIA

o pracy doktorskiej p. mgr inż. Karola Synoradzkiego  
pt. „Własności magnetyczne, elektryczne i termodynamiczne związków  
 $\text{Ce}(\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Al}_{1-y}\text{Mn}_y$ ”

Praca o tytule podanym powyżej została wykonana w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk pod kierunkiem p. prof. IFM PAN dr hab. Tomasza Tolińskiego. Praca dotyczy aktualnej tematyki badawczej, jaką są własności związków międzymetalicznych ceru. Związki te w zależności od składu, wykazują zróżnicowane własności, od układów wykazujących uporządkowanie magnetyczne po układy wykazujące efekt Kondo, mieszana wartościowość, własności ciężkofermionowe. Znany jest fakt, że własności te można zmieniać poprzez zmianę składu chemicznego oraz czynników zewnętrznych „ciśnienia hydrostatycznego” względnie pola magnetycznego. Czy Autorowi są znane prace, gdzie badano wpływ pola elektrycznego?

Autor jasno określa cel pracy jako zbadania „zmiany siły hybrydyzacji elektronów z poziomu 4f z elektronami przewodnictwa poprzez modyfikację składu chemicznego” oraz transformacje pomiędzy poszczególnymi własnościami poprzez zmianę składu (podstawianie).

W pracy przedstawione są wyniki badań serii związków czteroskładnikowych o składach podanych powyżej. Wyjściowe związki trójskładnikowe charakteryzują się zróżnicowanymi własnościami: szkło spinowe ( $\text{CeCu}_4\text{Mn}$ ), ferromagnetyk ( $\text{CeNi}_4\text{Mn}$ ), fluktuacja walencyjności ( $\text{CeNi}_4\text{Al}$ ), własności ciężkofermionowe ( $\text{CeCu}_4\text{Al}$ ). Tematyka pracy jest rozwinięciem dotychczasowych badań prowadzonych w Instytucie i ma na celu zbadanie jak zmiana składu wpływa na własności fizyczne związku w szczególności jonu  $\text{Ce}^{3+}$ .

Recenzowana praca to 128 str. maszynopisu zawierającego bogatą dokumentację wyników badań w postaci licznych rysunków (101) i tabel (20). Spis literatury obejmuje 186 pozycji. Praca zawiera również dwa dodatki: zbiorczy spis rysunków i tabel oraz listę publikacji i wystąpień konferencyjnych Doktoranta. Lista publikacji obejmuje 8 prac związanych tematycznie z pracą oraz 8 innych i 12 wystąpień konferencyjnych.

Układ materiału jest typowy. Można wyróżnić część wstępną, teoretyczną oraz doświadczalną zawierającą wyniki badań z ich interpretacją.

Pracę rozpoczyna skrótowe omówienie własności fizycznych charakteryzujących badane materiały takie jak ciężkie fermiony, efekt Kondo, sieci Kondo, fluktuacja walencyjności. Definiuje własności charakteryzujące ciecz niefermionowską, kwantowy punkt krytyczny. Omawia diagram Doniacha, charakteryzuje szkło spinowe oraz podaje informacje o elektrycznym polu krystalicznym.

Zagadnienia te są dobrym wprowadzeniem umożliwiającym czytelnikowi zrozumieć interpretację doświadczalnych faktów prezentowanych w drugiej części pracy.

W dalszej części Autor podaje, w oparciu o dane literaturowe, przegląd własności czterech związków trójskładnikowych:  $\text{CeCu}_4\text{Al}$ ,  $\text{CeCu}_4\text{Mn}$ ,  $\text{CeNi}_4\text{Al}$  i  $\text{CeNi}_4\text{Mn}$ . Przegląd ten jest zwięzły, ale dostarcza istotne informacje.

W drugiej części pracy Autor podaje informacje o preparatyce związków czteroskładnikowych, które były przedmiotem badań. Próbki do badań otrzymano standardową metodą topienia w piecu indukcyjnym i nie poddawano obróbce termicznej. W dalszej części omawiane są metody badawcze, z których korzystał Autor.

Realizując cel zadań p. mgr inż. Karol Synoradzki zebrał bardzo bogaty materiał doświadczalny:

- syntezował 25 próbek polikrystalicznych związków o różnym składzie,
- przeprowadził charakteryzację otrzymanych związków wykorzystując metody dyfrakcji rentgenowskiej,
- przeprowadził pomiary własności magnetycznych: dc i ac podatności magnetycznej oraz namagnesowania w przedziale temperatur 2 – 300 K i polu magnetycznym do 90 kOe,
- wykonał pomiary zależności temperaturowej ciepła właściwego i oporu elektrycznego w przedziale temperatur 2 – 300 K,
- przeprowadził badania związku  $\text{CeCu}_4\text{Mn}$  metodą dyfrakcji neutronów,
- dla wybranych związków przeprowadził badania metodą spektroskopii fotoelektronów.

Rozdział 5 rozprawy zawiera wyniki badań czterech układów czteroskładnikowych. Pierwszy zbadany układ to  $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Mn}$ . Wyniki badań metodą dyfrakcji promieni X wykazały istnienie heksagonalnej struktury krystalicznej, w której atomy grupy 3d (Mn, Ni i Cu) prawdopodobnie obsadzają statystycznie dwie podsieci 2c i 3g. Potwierdzeniem tego jest liniowa zależność stałych sieci w funkcji x, spełnione jest prawo Vegarda.



Pomiary magnetyczne wykazały, że w wysokich temperaturach spełnione jest prawo Curie-Weissa z dodatnią wartością paramagnetycznej temperatury Curie świadczącą, że oddziaływanie o charakterze ferromagnetycznym jest dominujące. Związki charakteryzuje relatywnie wysoka wartość  $\chi_0$ . Wyznaczone wartości momentu magnetycznego nie dają jednoznacznej odpowiedzi, gdzie zlokalizowane są momenty magnetyczne. Według Autora są one związane z jonami ceru i manganu, co jest bardzo prawdopodobne.

Własności w niskich temperaturach są bardziej złożone. Dla wszystkich badanych próbek w obszarze niskich temperatur obserwuje się różny przebieg krzywych ZFC i FC. Dla składów  $0.375 \leq x \leq 0.625$  Autor sugeruje wystąpienie uporządkowania ferromagnetycznego, co potwierdza obserwacja pętli histerezy. Badania dc zostały uzupełnione pomiarami zespolonej podatności ac. Wyniki dla skrajnych związków wskazują, że w układach tych realizowany jest stan szkła spinowego. W obszarze przejściowym w funkcji temperatury obserwuje się dwa maksima, których położenia zależą od częstości, co świadczy o występowaniu efektów relaksacyjnych.

Prezentowane również wyniki badań zależności temperaturowej ciepła właściwego potwierdziły złożone własności stopów w tym układzie. Autor proponuje magnetyczny diagram fazowy dla tego układu (Rys. 5.2 na str. 52). Podstawowym stanem w niskich temperaturach jest szkło spinowe. Dla  $0.2 \leq x \leq 0.7$  pojawia się faza ferromagnetyczna. Oscylacyjny charakter  $T_c$  w funkcji  $x$  sugeruje wystąpienie oddziaływania typu RKKY. W tym rozdziale Autor dodatkowo prezentuje wyniki badań metodą dyfrakcji neutronów związku  $CeCu_4Mn$ , które potwierdziły brak dalekozasięgowego uporządkowania momentów magnetycznych. Szkoda, że Autor nie definiuje stopnia nieporządku atomowego, co umożliwia ujemną wartość amplitudy rozpraszania dla Mn

Badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej układu  $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_4Al$  wykazały, że badane związki w tym układzie są jednofazowe i mają heksagonalną strukturę, jednak stałe sieciowe nie spełniają prawa Vegarda. Pomiary zależności temperaturowej podatności magnetycznej dc analizowano modelem Salesa-Wohllebena umożliwiającym określenie walencyjności. Autor stwierdza wyraźny wzrost temperatury Kondo ze wzrostem  $x$ , co Autor wiąże z przejściem od sieci Kondo do stanu mieszanej wartościowości. Występowanie efektu Kondo potwierdzają pomiary zależności temperaturowej oporu elektrycznego. Pomiary zależności temperaturowej ciepła właściwego nie dają ewidencji przejścia fazowego, natomiast dla składów  $x < 0.5$  potwierdza możliwość wystąpienia efektu Kondo. Ze składowej magnetycznej ciepła właściwego wyznaczono wartości poziomów energetycznych w polu magnetycznym. Obserwuje się wyraźny skok wartości ze wzrostem zawartości  $x$ . Również dla tego układu

Autor podaje diagram fazowy (Rys. 5.40 str. 68), z którego wynika, że ze wzrostem koncentracji Ni maleje wartość współczynnika  $\gamma$ , a rośnie wartość temperatury Kondo, co potwierdza przejście od własności ciężkofermionowych do fluktuującej wartościowości.

W trzecim układzie badano efekt podstawiania atomem paramagnetycznym Mn związku  $\text{CeCu}_4\text{Al}$  (skład  $\text{CeCu}_4\text{Al}_{1-y}\text{Mn}_y$ ). Pomiary dyfrakcyjne potwierdzają, że wszystkie związki krystalizują w heksagonalnej strukturze, jednak stałe sieciowe nie spełniają prawa Vegarda. Podatność magnetyczna spełnia w wysokich temperaturach zmodyfikowane prawo Curie-Weissa natomiast w niskich temperaturach sugeruje istnienie szkła spinowego, którego występowanie potwierdzają pomiary zespolonej podatności magnetycznej oraz izotermicznej relaksacji magnetyzacji.

Ciepło właściwe silnie zmienia się z koncentracją Mn w konsekwencji obserwuje się zmianą wartości współczynnika  $\gamma$  i temperatury Debye'a.

Wyraźną zmianę w funkcji  $y$  obserwuje się w temperaturowej zależności oporu właściwego. Charakterystyczną cechą jest duża wartość oporu resztkowego, która maleje ze wzrostem zawartości Mn. Duża wartość oporu resztkowego potwierdza istnienie nieporządku atomowego. Również zmianie ulega charakter tego przebiegu, który dla składów z  $y \geq 0.5$  jest zbliżony do zależności obserwowanej dla układów metalicznych. Z zależności temperaturowej wynika, że wzrost  $y$  (Mn) powoduje osłabienie efektu Kondo. Istotne wyniki dla tego systemu uzyskano z pomiarów XPS. Informacje uzyskano analizując stany  $\text{Mn}2p$  oraz  $\text{Ce}3d$  i  $\text{Ce}4d$ . Wyniki te potwierdziły stabilność powłoki  $4f$  odpowiadającej jonowi  $\text{Ce}^{3+}$ .

Podsumowanie wyników zawiera magnetyczny diagram fazowy (Rys. 5.68 na str. 89). Podstawianie manganu powoduje pojawienie się stanu szkła spinowego i wzrost liniowy wartości temperatury zamrażania  $T_f$ . W obszarze  $0 \leq y \leq 0.3$  obserwuje się współistnienie stanu ciężkofermionowego i szkła spinowego.

Ostatni badany w ramach pracy układ  $\text{CeNi}_4\text{Al}_{1-y}\text{Mn}_y$  ma zbliżone własności. Związki z tego układu mają również strukturę heksagonalną, a zależność stałych sieciowych od koncentracji nieznacznie odbiega od prawa Vegarda. Pomiary zależności temperaturowej podatności magnetycznej  $d_c$  i  $a_c$  potwierdzają, że w tym układzie występuje stan szkła spinowego. Położenie maksimum odpowiadające temperaturze zamrożenia ze wzrostem zawartości Mn analogicznie jak w poprzedniej serii wzrasta. Pomiary zespolonej podatności  $a_c$  i relaksacji namagnesowania potwierdzają stan szkła spinowego. Przeprowadzone pomiary zależności temperaturowej od koncentracji nie wniosły nowych istotnych faktów do opisu własności tych układów.



Podsumowanie uzyskanych wyników zawiera magnetyczny diagram fazowy (Rys. 5.86 na str. 101), z którego wynika, że z podstawianiem Mn następuje zmiana własności od fluktuującej wartościowości do stanu szkła spinowego. Temperatura zamrażania nieznacznie wzrasta ze zmianą składu.

### **Podsumowanie**

W pracy Autor prezentuje wyniki badań dla czterech układów związków międzymetalicznych ceru o składzie podanym na wstępie. Badania te miały na celu określenie wpływu otoczenia na zmianę siły hybrydyzacji elektronów z poziomu 4f ceru z elektronami przewodnictwa. Efekt ten uzyskiwano poprzez modyfikację składu chemicznego („ciśnienia hydrostatycznego”). Badania te obejmowały informacje o strukturze krystalicznej oraz o własnościach magnetycznych, transportowych i termicznych. Dla niektórych związków przeprowadzono dodatkowo pomiary XPS. Wszystkie badane związki mają heksagonalną strukturę krystaliczną typu  $\text{CeCu}_5$ , ale różnią się stopniem uporządkowania atomowego. Jest to jeden z czynników wpływających na własności fizyczne w szczególności w obszarze niskich temperatur. W omawianych układach istotną rolę odgrywają własności dwóch jonów paramagnetycznych ceru i manganu. Stabilność momentu magnetycznego na tych jonach ma decydujący wpływ na własności związku. Prezentowane w pracy wyniki badań metodami makroskopowymi nie zawsze dają jednoznaczną odpowiedź.

Recenzowana praca zawiera ogrom faktów doświadczalnych – zbadano 25 związków polikrystalicznych. Powstaje pytanie, czy w oparciu o tak bogaty materiał doświadczalny można wyciągnąć wnioski ogólne. Uzyskane wyniki wskazują, że domieszkowanie Mn prowadzi do pojawienia się stanu szkła spinowego, co świadczy o wystąpieniu frustracji oddziaływań magnetycznych.

Sposób preparatyki bez dodatkowej obróbki termicznej powoduje, że w badanych związkach występuje nieporządek atomowy. Szkoda, że Autor nie podaje w pracy dokładnych informacji o tym nieporządku w szczególności dla związków z Al (duża różnica w Z między Al i pierwiastkami 3d). To powinno ułatwić interpretację uzyskanych wyników.

Uzyskane wyniki wskazują na ciągłą, z wyjątkiem związków  $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Mn}$  zmianę własności. Kwestia współistnienia różnych faz w próbkach polikrystalicznych, w których występuje nieporządek atomowy jest dyskusyjna.

Istotnym wynikiem uzyskanym w pracy jest podanie dla każdego układu magnetycznego diagramu fazowego. Zawierają one ważne informacje o zmianach własności magnetycznych. Szczególnie interesujące jest przejście od szkła spinowego do

ferromagnetyzmu i współistnienia tych stanów w układzie  $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Mn}$ . W układach  $\text{CeT}_4\text{Al}_{1-y}\text{Mn}_y$  ( $T = \text{Cu}, \text{Ni}$ ) domieszkowanie atomami Mn prowadzi do pojawienia się stanu szkła spinowego.

W układzie  $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Al}$  przeprowadzone badania wykazały zmiany własności elektronowych od stanu ciężkofermionowego do fluktuującej walencyjności.

Drugim ważnym wynikiem badań było uściślenie własności związków bazowych (trójskładnikowych). Prezentowane w pracy wyniki są wartościowe, ale nie dają jednoznacznego opisu własności. Autor pracy zdaje sobie z tego sprawę i sugeruje przeprowadzenie dalszych badań, w szczególności pomiarów XPS, które dają informacje o stopniu lokalizacji elektronów 4f ceru i sile hybrydyzacji tych elektronów z pasmem przewodnictwa.

Praca pod względem merytorycznym i redakcyjnym jest napisana poprawnie. Z obowiązku recenzenta pragnę zwrócić uwagę na następujące niedociągnięcia:

a) merytoryczne:

1. Brak systematycznych badań XPS i metodą dyfrakcji neutronów dla związków z Mn, które dałyby informacje o strukturze elektronowej oraz o obsadzeniu podsieci przez atomy Mn
2. Autor nie dyskutuje w pracy różnic wielkości wyznaczonych parametrów (Tabela 5.3, str. 42),
3. Rozrzut parametrów w Tabeli 5.4 stawia pod znakiem zapytania sens ich prezentacji w pracy.
4. Brak konsekwencji w analizie wyników. Zmiana objętości o 11 % w serii  $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Al}$  jest interpretowana jako zmiana walencyjności jonu ceru, gdy w serii  $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Mn}$  zmiana objętości o 12.4 % nie prowadzi do takiej zmiany.
5. Zaskakujący jest wynik pomiaru pasma walencyjnego w  $\text{CeCu}_4\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}$  (Rys. 5.55 na str. 79). Jak ten wynik powiązać z lokalizacją momentu magnetycznego na Mn.

b) drukarskie i inne:

- str. 4, 7 wiersz od dołu – wielkość  $2.54 \mu_B$  odnosi się do stanu paramagnetycznego, w stanie uporządkowanym  $\mu = gJ = 2.14 \mu_B$
- str. 7  $\sim 10^{13}$  – czas fluktuacji rzędu  $10^{13}$  s ?
- str. 11 Rys 23 – w podpisie powinien być opis wyjaśniający skróty FL, NFL, QCP, J,  $N(E_F)$  niezbędny dla niespecjalistów
- str. 13 – szkoda, że Autor nie pokazuje w pracy tego diagramu



- str. 14<sup>7</sup> – potencjał elektryczny czy elektrostatyczny ?
- str. 38<sup>8</sup> powinno być  $M^2$  od (w funkcji)  $H/M$
- str. 49<sup>8</sup> – „masywne elektrony d”, „lekkie elektrony s”, niezbyt szczęśliwe określenie odnoszące się do elektronów w pasmach o różnej szerokości
- str. 56<sub>7</sub> – „procedury pomiarowe” ? krzywe ZFC i F mają podobną zależność – nie wykazują maksimum
- str. 58 – wzór 5.22 wykładnik potęgowy  $\frac{1}{2}$ , a nie  $-\frac{1}{2}$
- str. 66<sup>7</sup> – jaki jest sens podania wzoru 5.34, gdy wyniki podane w Tabeli 5.9 wskazują, że w obliczeniach Autor korzysta ze wzoru 5.33
- str. 66<sub>2</sub> – nie „zależności magnetycznej...” lecz wartości energii poziomów energetycznych  $\Delta_i$ .

Wartością pracy jest ogromny materiał doświadczalny, który Doktorant umiejętnie interpretuje. Brak informacji o nieporządku atomowym jest przeszkodą dla pełnej fizycznej interpretacji zachodzących zmian. Autor w wielu miejscach w pracy powołuje się na nieporządek atomowy i jego zmianę z koncentracją, ale nie podaje w pracy informacji numerycznej o wielkości tego nieporządku. Pełnej interpretacji wyników badań nie będzie można przeprowadzić bez rozdzielenia wkładu od nieporządku atomowego i struktury elektronowej ligandów.

Wyniki uzyskane przez Doktoranta oceniam pozytywnie. Wykazał On, że jest doświadczonym fizykiem doświadczalnym umiejącym prowadzić badania przy pomocy różnych metod badawczych, posiadającym również wiedzę teoretyczną umożliwiającą przeprowadzenie właściwej interpretacji tych wyników. Na podkreślenie zasługuje również umiejętność samodzielnego przygotowania związków do badań.

Po przeczytaniu pracy odnoszę wrażenie, że Autor bardzo dobrze opanował wiedzę związaną z tematyką pracy, czego dowodem jest umiejętność korzystania w pracy z obszernej literatury.


Za najważniejsze osiągnięcie pracy uważam przeprowadzenie kompleksowych badań przy zastosowaniu szeregu metod badawczych oraz wnikliwą i rzetelną dyskusję uzyskanych wyników, co spowodowało, że stała się wartościowym opracowaniem.

Uzyskane wyniki dają pełniejszy obraz odnośnie własności badanych w pracy układów, co w konsekwencji powinno przyczynić się do lepszego zrozumienia własności związków międzymetalicznych ceru – układów 4f-elektronowych z silnie skorelowanymi elektronami.

Powyższe fakty świadczą o Jego dojrzałości naukowej. Stwierdzam, że praca doktorska p. mgr inż. Karola Synoradzkiego spełnia wszystkie warunki tak ustawowe jak i merytoryczne stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65/03), poz. 595 z późn. zm.) oraz rozporządzenie Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 15. 01. 2004 r. w sprawie szczególnego trybu przeprowadzenia czynności w przewodach doktorskich i habilitacyjnych oraz postępowania o nadanie tytułu profesora (Dz. U. nr 15/04, poz. 128 z późn. Zm.). Tryb postępowania wynika z art. 33 pkt. 1 ustawy z dnia 18 marca 2011 r. o zmianie ustawy – Prawo o szkolnictwie wyższym, ustawy o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 84, poz. 455).

Biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy zaprezentowanych w pracy wyników jak również sposób ich prezentacji wnoszę o wyróżnienie pracy. Uzasadnienie załączam.

Wnioskuje o dopuszczenie p. mgr inż. Karola Synoradzkiego do publicznej obrony.

  
prof. zw. dr hab. Andrzej Szytuła

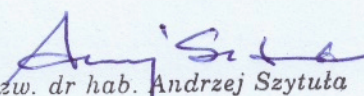


## Wniosek

o wyróżnienie rozprawy doktorskiej p. mgr inż. Karola Synoradzkiego pt. „Własności magnetyczne, elektryczne i termodynamiczne związków  $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_4Mn_yAl_{1-y}$ ”

Biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy zaprezentowanych w pracy wyników jak również sposób ich prezentacji wnioskuję o wyróżnienie rozprawy. Wniosek uzasadniam następująco:

1. praca zawiera kompleksową charakterystykę własności fizycznych 25 związków polikrystalicznych czteroskładnikowych. Zbadano cztery układy i dla każdego wyznaczono diagram fazowy,
2. o wartości uzyskanych wyników świadczy również fakt, że wyniki prezentowane w pracy były już opublikowane w 8-miu publikacjach w renomowanych czasopismach (1 – J. Phys. Condens. Matt., 1 – Intermetallics, 1 – Phys. Status Solidi B, 5 – Acta Physica Polonica A) oraz w postaci 12 komunikatów na konferencjach,
3. dorobek naukowy to 8 dalszych prac opublikowanych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym,
4. wnikliwa analiza uzyskanych wyników doświadczalnych dowodzi szerokiej wiedzy Doktoranta związanej z tematyką pracy i pokazuje umiejętność wykorzystania jej w prowadzonych badaniach.

  
prof. zw. dr hab. Andrzej Szytuła