

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Marcina Sikory zatytułowanej

**„Własności magnetyczne i elektronowe związków  $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$ :  
 $M=Ni, Fe, Al, Si$ ”**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska została wykonana w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach pod kierunkiem prof. dr hab. Grażyny Chełkowskiej. Promotorem pomocniczym był dr Jerzy Kubacki. Dotyczy ona aktualnej tematyki badawczej jaką są własności fizyczne związków międzymetalicznych i poświęcona jest technologicznym i doświadczalnym badaniom własności magnetycznych i elektronowych związków  $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)$ :  $M=Ni, Fe, Al, Si$ . Badane związki należą do tzw. faz *Lavesa*, które są przedmiotem wielu prac naukowych od kilkudziesięciu lat. Obecnie zainteresowanie tą grupą związków wynika z faktu występowania silnego efektu magnetokalorycznego, co czyni je interesującymi materiałami do zastosowań aplikacyjnych w postaci nowych chłodziarek magnetycznych.

Recenzowana praca liczy 237 stron maszynopisu i składa się z 7 rozdziałów, których ostatni stanowi obszerne podsumowanie i najważniejsze wnioski badań. Zawiera również spis literatury, bogatą dokumentację w postaci tabel i licznych rysunków oraz dodatek w formie aneksu zawierający rysunki, które nie zostały umieszczone w głównej części manuskryptu.

We wstępie (rozdział 1) Autor uzasadnia motywację i wybór tematyki podjętych badań. Zaznacza, że wybór związku bazowego  $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Co_2$  nie był przypadkowy. Związany on jest z wysoką temperaturą przejścia magnetycznego (ok. 300 °K) oraz z dużymi zmianami entropii magnetycznej, co może czynić go atrakcyjnym pod względem aplikacyjnym.

W rozdziale 2 omówiony został bardzo krótko cel pracy, którym jest zbadanie wpływu modyfikacji składu chemicznego  $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Co_2$  w wyniku podstawiania w miejsce atomów Co innych pierwiastków tj. Ni, Fe, Al. i Si na jego własności strukturalne, magnetyczne i elektronowe. Uważam, że jednym z podstawowych celów pracy powinno być również poszukiwanie materiału, który w pobliżu temperatury pokojowej posiada duży efekt magnetokaloryczny (MCE) na co wskazuje wybór związku bazowego.

Rozdział 3 stanowi przegląd danych literaturowych, gdzie przedstawione są między innymi podstawowe dane na temat własności strukturalnych faz *Lavesa*, Szczególny nacisk w tym rozdziale położył Autor na omówienie rodzajów oddziaływań

wymiennych od których zależą własności fizyczne badanych związków. Omówione są również różne modele fenomenologiczne służące do opisu własności fizycznych, w tym także model pola średniego, dzięki któremu można oszacować wielkości oddziaływań wymiennych wewnątrz- i międzypodsieciowych. Autor podaje również informacje o efekcie magnetokalorycznym i definiuje podstawowe parametry termodynamiczne określające własności materiałów magnetokalorycznych. W dalszej kolejności na podstawie danych literaturowych omawiane są fragmentarycznie własności magnetyczne i elektronowe wybranych związków  $RT_2$ , gdzie R jest atomem ziemi rzadkiej a T- metalem przejściowym. Rozdział 3 kończy analiza temperaturowa oporu elektrycznego wraz z opisem wkładów jakie wnoszą poszczególne mechanizmy rozpraszania elektronów do oporności całkowitej. Rozdział jako całość jest ciekawy a do wielu informacji w nim zawartych autor odnosi się w dalszej części rozprawy.

Rozdział 4. zatytułowany "*Techniki pomiarowe*" poświęcony jest szczegółowemu omówieniu metod doświadczalnych i technologicznych do badania związków. Mamy zatem szczegółowy opis podstaw dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i fotoemisyjnej (XPS), skaningowej spektroskopii elektronowej służącej między innymi do wyznaczania składu chemicznego badanego materiału. Autor przedstawia również budowę i działanie PPMS oraz metodę DLS (Dynamic Light Scattering), która została wykorzystana do wyznaczenia średnich rozmiarów ziaren.

Uważam, że można było zrezygnować z tak szczegółowego opisu metod badawczych stosowanych w rozprawie, gdyż pomiary zostały wykonane na aparaturze powszechnie znanej i ogólnie dostępnej. Dlatego też, Autor powinien ograniczyć się podania najistotniejszych danych tj. nazwy aparatury i stosowanej metody oraz najważniejszych parametrów technicznych,

W rozdziale 5 Autor podaje informacje o preparatyce związków wieloskładnikowych  $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$  gdzie  $M = Ni, Fe, Al, Si$  które były przedmiotem badań. Próbkę do badań otrzymano metodą stapiania w łuku elektrycznym w atmosferze ochronnej argonu. Następnie były one umieszczane w folii tantalowej, zatapiane w ampułkach kwarcowych i wygrzewane w piecu ceramicznym w celu ujednorodnienia.

W rozdziale 6 Autor przechodzi do opisu wyników własnych badań. Rozpoczyna się on od charakteryzacji strukturalnej próbek przy wykorzystaniu metody dyfrakcji rentgenowskiej. Otrzymał on serię 14 związków, gdzie zakres stężenia domieszkowanego atomu został wybrany tak, aby wszystkie badane związki krystalizowały w tej samej strukturze. Dyfraktogramy rentgenowskie pokazały, że badane związki (oprócz  $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Ni_2$ ) krystalizują w strukturze kubicznej C15 i są w większości jednofazowe. Można również zauważyć w kilku przypadkach obecność obcych faz np. tlenków  $GdO_2, TbO_2$ , które mogą w znacznym stopniu mieć wpływ na interpretację otrzymanych wyników. Wyznaczono również parametr sieci (a) oraz objętość komórki elementarnej, które zmieniają się w zależności od wielkości promienia podstawianego atomu w miejsce kobaltu.

Interesujące są wyniki pomiarów namagnesowania i podatności magnetycznej. Pozwoliły one na wyznaczenie temperatur uporządkowania magnetycznego ( $T_c$ ), namagnesowania nasycenia, remanencji a także pól koercji badanych związków. Pomiary magnetyczne wykazały, że w wysokich temperaturach

spełnione jest prawo Curie-Weissa z dużą i dodatnią wartością paramagnetycznej temperatury Curie, co może świadczyć, że oddziaływanie o charakterze ferromagnetycznym jest dominujące. Dla wszystkich badanych próbek w obszarze niskich temperatur obserwuje się różny przebieg krzywych ZFC i FC. Autor sugeruje wystąpienie uporządkowania magnetycznego. Na ich podstawie wyznacza temperatury uporządkowania  $T_c$ . Uważam, że w niektórych związkach nie można wykluczyć wystąpienia na skutek nieporządku stanu wykazującego cechy podobne jak dla szkła spinowego (z ang. *spin-glass like*). Takie zachowanie było już obserwowane w tej klasie związków. Jednak, aby je potwierdzić na badanych próbkach wymagane są dalsze badania eksperymentalne.

Autor w swoich rozważaniach stosuje wiele założeń. Wyznaczając efektywne całki oddziaływań wymiennych (J) oraz moment magnetyczny podsieci 3d ( $\mu_{3d}$ ) zakłada, że momenty magnetyczne Gd i Tb składające się na tzw. podsić ziemi rzadkiej (R) są zlokalizowane i przyjmują stałą wartość. Opierając się na badaniach neutronowych wykonanych przez innych autorów przyjmuje również, że moment magnetyczny na atom Co wynosi 1 lub  $1.3\mu_B$ , odpowiednio dla  $GdCo_2$  i  $TbCo_2$ . Takie założenia są tylko daleko idącym uproszczeniem i wobec tego wyznaczenie ( $\mu_{3d}$ ) oraz (J) może być obciążone dużym błędem. Wnioskuje, że posłużyło jedynie do celów porównawczych i do pomocy w interpretacji wyników. Do prawidłowego wyznaczenia momentów magnetycznych poszczególnych atomów jak i określenia uporządkowania magnetycznego niezbędne są inne techniki eksperymentalne, takie jak wspomniana wyżej dyfrakcja neutronów. Analizując tego typu układy trzeba mieć na uwadze to, że składają się one właściwie z czterech podsieci (Gd, Tb, Co, M), różniących się między sobą własnościami.

Oszacowano również w oparciu o model pola średniego wartości efektywnych całek oddziaływań wymiennych pomiędzy poszczególnymi podsieciami, które posłużyły do interpretacji własności magnetycznych. Autor wskazuje, że decydujący wpływ na wartości temperatur przejść magnetycznych mają oddziaływania wymienne pomiędzy podsićią ziemi rzadkiej (R) i metalu 3d (T).

Istotnym i bardzo interesującym elementem pracy są badania struktury elektronowej metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoemisyjnej (XPS). Zastosowanie tej techniki badawczej dostarczyło informacji o rozkładzie stanów elektronowych w paśmie walencyjnym oraz o strukturze elektronowej oddzielnie dla każdego ze składników związku. Metodą tą określone zostały też energie wiązania elektronów na powłokach wewnętrznych. Kluczowe znaczenie mają wyniki pomiarów w obszarze pasma walencyjnego, które pozwoliły na identyfikację stanów elektronowych 3d Co i Ni oraz 3p Si i Al. Stany 3d dają dominujący wkład do widm XPS w obszarze pasma walencyjnego. Autor w dyskusji wielokrotnie ogranicza się do jakościowych stwierdzeń. Rozumiem jednak, że opis ilościowy badanych widm jest bardzo trudny, wobec braku obliczeń teoretycznych struktury elektronowej.

Badania temperaturowej zależności oporu elektrycznego wykonano z przyczyn technologicznych tylko dla związków  $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$  gdzie  $M = Ni, Al$ . Związek bazowy  $Gd_{0.4}Tb_{0.6}Co_2$  wykazuje metaliczny charakter z wyraźnie zaznaczonym magnetycznym przejściem fazowym. Dodanie domieszki zmienia charakter przebiegu oporu badanych związków. Wpływ na takie zachowanie może mieć w dużej mierze rozpraszanie elektronów przewodnictwa na spinach momentów ziemi rzadkiej oraz na momentach magnetycznych atomu 3d. Analiza wyników za pomocą reguły

Matthiessena pokazała, że w niskich temperaturach opór elektryczny jest proporcjonalny do  $T^2$ . Zależność taka występuje dla szeregu związków  $RCo_2$  oraz dla niektórych związków domieszkowanych. Dla większości jednak związków  $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$  przebiegi oporu elektrycznego są najwyraźniej zdominowane innym mechanizmem rozpraszania. Autor wskazuje, że w zachowaniu oporności w związkach zawierających pierwiastek 3d należy uwzględnić również mechanizm rozpraszania między elektronami s-d. Składowa oporu wynikająca z rozpraszania s-d jest proporcjonalna do  $T^3$ . Rozpraszanie s-d może więc wpływać na przebiegi oporu elektrycznego, co wynika z silnej zależności gęstości stanów  $N(E)$  pasma d przy powierzchni Fermiego. Należy pamiętać, że domieszkowanie zwiększa zazwyczaj nieporządek wewnątrz sieci krystalicznej, co powoduje znaczny wzrost oporności resztkowej. Jednocześnie należy mieć również na uwadze to, że przyczyną wzrostu oporu resztkowego mogą być różnego rodzaju niedoskonałości jak np. defekty, obce wtrącenia itd.

Ciekawym zjawiskiem fizycznym zaobserwowanym w niektórych domieszkowanych związkach jest wzrost oporności wraz ze spadkiem temperatury. Taki przypadek występuje, gdy Co jest częściowo zastępowany przez atomy Ni lub Al. Nie jest to zjawisko nowe w tej klasie związków a przyczyną może być niekolinaerna struktura magnetyczna. Takie zachowanie oporności można tłumaczyć zarówno rodzajem metalu ziemi rzadkiej (Tb, Gd) oraz domieszki podstawianej w miejsce atomów Co.

Moje poważne zastrzeżenia budzą przedstawione na rys. 144-147 bardzo małe i niewiele różniące się od siebie wartości oporności właściwej dla całej serii związków  $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}Al_x)_2$ , które są o dwa rzędy wielkości mniejsze od analogicznych związków domieszkowanych Ni (rys. 140-143). To samo dotyczy wartości oporu resztkowego, który dla próbek dotowanych Al jest rzędu 1-2  $\mu\Omega\text{cm}$ . Zakładając, że eksperyment był przeprowadzony prawidłowo, są to wartości oporności właściwej niespotykane w literaturze w tej klasie związków i dlatego wymaga to komentarza ze strony autora

Bardzo cenne są opisane wyniki pomiarów efektu magnetokalorycznego (MCE), który wykazują wszystkie materiały magnetyczne. Korzystając ze zmierzonych temperaturowych zależności namagnesowania wyznaczono dla całej serii badanych związków zmiany entropii magnetycznej a później maksymalną zmianę entropii i szerokość połówkową piku, która nazywana jest przez Autora temperaturą operacyjną. Wyznaczono również tzw. wydajność chłodniczą (RC) oraz efektywną moc chłodniczą (RCP). Oba parametry są porównywalne z wydajnością innych związków należących do faz *Lavesa* zawierających w swoim składzie Gd i Tb. Zależą one od wielu czynników do których można zaliczyć strukturę elektronową, krystaliczną czy magnetyczną.

Autor badał także wpływ mechanicznej syntezy na własności strukturalne i fizyczne związku  $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{0.9}Ni_{0.1})_2$ . Mechaniczna synteza to nic innego jak mielenie stopu podczas którego następuje generowanie dużej ilości defektów oraz rozdrobnienie samej struktury do postaci proszku w skali nanometrycznej, gdzie dochodzi do reakcji między składnikami tego proszku. W wyniku tego może dojść do zmiany składu chemicznego i mikrostruktury materiału. Po każdym wymienionym w pracy czasie mielenia sprawdzano dokładnie strukturę krystaliczną próbki (XPS), jej morfologię i średnie rozmiary ziaren. Pokazano jak rozmiar ziaren wpływa na własności magnetyczne (namagnesowanie, histereza magnetyczna) oraz na wielkość

zmian entropii magnetycznej. Wyniki dotyczące tego zagadnienia uważam za wartościowe i godne kontynuacji.

Pracę kończy obszerne podsumowanie zbiorcze, analiza i wnioski (rozdział 7), w których to Autor szczegółowo przedstawia wyniki swoich badań. Na podstawie wielu badań eksperymentalnych pokazuje, że modyfikacja chemiczna podsieci 3d znacząco wpływa na własności strukturalne, elektronowe i magnetyczne związków, które były przedmiotem rozprawy. Jedną z przyczyn może być między innymi różnica w konfiguracji elektronowej domieszkowanych atomów. Doktorant zwraca również uwagę na istotną rolę różnego rodzaju nieporządku oraz na jego wpływ na własności fizyczne związków. Podejmuje również próbę analizowania poszczególnych oddziaływań wymiennych w badanych układach. Brak jest natomiast porównania otrzymanych parametrów opisujących efekt magnetokaloryczny z innymi pracami z tej tematyki. Taki cel postawił sobie przecież autor wybierając związek bazowy.

Redakcja pracy budzi jednak moje największe zastrzeżenia. Oprócz kilku rozdziałów i podrozdziałów praca jest napisana niestarannie. Występuje bardzo duża liczba błędów edytorskich (kropki, przecinki) i gramatycznych, których nie sposób uniknąć podczas pisania tekstu. Mają miejsce również błędy ortograficzne oraz liczne niezręczne sformułowania, których ze względu na ilość nie będę wymieniał. Jako przykład mogę podać sformułowanie „okno temperaturowe”, które stosowane jest dość często w rozprawie. Można przecież z powodzeniem zastąpić je przez „przedział lub zakres temperatury”. Pragnę także zwrócić uwagę na niewłaściwą numerację wzorów, która powinna być stosowana po prawej a nie lewej stronie oraz błędne opisy osi Y rysunków 142 i 143, zamiast  $\rho(T)$  powinno być  $\rho(\mu\Omega\text{cm})$ . Nie zdefiniowano również znaczeń symboli SOPT i FOPT użytych w tabeli 4. Można odnieść wrażenie, że praca przed złożeniem nie została przez autora dokładnie przeczytana.

Oceniając przedstawioną mi do recenzji pracę doktorską mgr Marcina Sikory stwierdzam, że trafnie wybrał on do opracowania bardzo aktualne zagadnienie dotyczące własności tzw. faz *Lavesa*, które są od wielu lat przedmiotem zainteresowania fizyków. Do realizacji zadania wybrana została właściwa metodyka badań i interpretacji wyników doświadczalnych. Autor wykazał się również znajomością problematyki związanej z obroną tematyką badań w zakresie eksperymentu. Pokazał jak modyfikacja chemiczna związku poprzez podstawianie w miejsce kobaltu innych magnetycznych i niemagnetycznych pierwiastków wpływa na jego własności strukturalne, elektronowe i magnetyczne. Wartością pracy jest ogromny materiał doświadczalny. Wyniki eksperymentalne otrzymane w pracy wnoszą nowe informacje na temat własności fizycznych faz *Lavesa*.

Mimo krytycznych uwag dotyczących głównie strony redakcyjnej pracy stwierdzam, że przedłożona mi do recenzji praca doktorska mgr Marcina Sikory. pt. „*Własności magnetyczne i elektronowe związków  $Gd_{0.4}Tb_{0.6}(Co_{1-x}M_x)_2$ :  $M=Ni, Fe, Al, Si$* ” spełnia wymagania stawiane pracom 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). Dlatego też z całym przekonaniem wnioskuję o dopuszczeniu jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

