

Recenzja pracy doktorskiej
mgr Anny Zarzeckiej
„Właściwości strukturalne i magnetyczne wybranych związków $RTIn_{1-x}Sn_x$ (R = ziemia
rzadka, T = metal d-elektronowy) i ich wodorków”

W rozwoju energetyki wodorowej jednym z kluczowych problemów jest znalezienie i poznanie nowych materiałów do magazynowania wodoru, bezpieczniejszych niż obecnie stosowane zbiorniki wysokociśnieniowe. Dlatego intensywnie prowadzone są poszukiwania i badania podstawowe właściwości fizycznych związków ziem rzadkich i metali przejściowych domieszkowanych innymi metalami, które łatwo absorbują wodór. Autorka podjęła ambitną próbę zbadania parametrów fizycznych związków z tej klasy materiałów i ich zmian pod wpływem domieszkowania oraz pochłaniania wodoru.

Wybrany przez doktorantkę temat dotyczący potrójnych związków międzymetalicznych typu RTX wymagał dużych umiejętności zarówno w zakresie technologii otrzymywania związków międzymetalicznych na bazie ziem rzadkich jak i znajomości stosowanych technik badawczych oraz biegłości w interpretacji uzyskanych wyników.

Praca liczy 136 stron, zawiera 6 rozdziałów merytorycznych, wykaz literatury, listę wystąpień konferencyjnych i seminaryjnych, a także wykaz publikacji autorki. Z uznaniem pragnę podkreślić, że praca jest zredagowana i napisana jasno, świadcząc o dobrym zrozumieniu tematyki przez autorkę.

W rozdziale pierwszym autorka uzasadnia podjęcie kompleksowych badań związków ziem rzadkich z metalami d-elektronowymi i indem domieszkowanych cyną, a w szczególności badań zmian ich parametrów fizycznych pod wpływem domieszkowania cyny i absorpcji wodoru oraz przedstawia cele, które w pracy sobie postawiła. Są to – podstawowe badania strukturalne, magnetyczne, badania dynamiki sieci i zbadanie wpływu domieszkowania cyny oraz absorpcji wodoru na te parametry.

Rozdział II poświęcony jest omówieniu na podstawie literatury stanu wiedzy dotyczącego właściwości fizycznych związków RTX, zagadnienia wpływu wodoru na ich właściwości i omówieniu cech struktur typu $ZrNiAl$ oraz $TiNiSi$ charakterystycznych dla badanych związków. Rozdział zawiera też przegląd typowych oddziaływań magnetycznych występujących w tych związkach, a w szczególności oddziaływania RKKY, efektu Kondo, kwantowego punktu krytycznego oraz omówienie charakterystyki absorpcji wodoru w związkach międzymetalicznych. Autorka przedstawiła z dużą znajomością przedmiotu podstawy fizyczne tworzenia tych związków międzymetalicznych oraz cechy istotnych tu oddziaływań magnetycznych i wskazała problemy wynikające z wpływu zmian odległości w komórkach elementarnych na właściwości magnetyczne badanych związków, co wyjaśnia motywację podjęcia ich badań. Rozdział jest napisany jasno i ciekawie świadcząc o dobrym zrozumieniu przez autorkę zarówno przemian fazowych w związkach międzymetalicznych jak i zagadnienia magazynowania wodoru w ciałach stałych.

Rozdział III dotyczy opisu technik wytwarzania próbek i badań ich właściwości fizycznych. Zostały tu omówione zasady syntezy w piecu łukowym badanych związków i ich wodorowania metodą Sieverta. Przedstawiono stosowane metody eksperymentalne służące do charakterystyki uzyskanych związków – dyfrakcję rentgenowską oraz neutronową, metodykę badań ich właściwości magnetycznych, ciepła właściwego i oporności elektrycznej, oraz omówiono podstawy analizy teoretycznej stosowanej przez autorkę w pracy.

W rozdziale IV zaprezentowane i przedyskutowane są bardzo szczegółowo wyniki badań. Przedstawione są tu jako podrozdziały - bloki badawcze dotyczące związków typu RTX kolejnych ziem rzadkich (Ce, Nd, Gd, Tb, Ho, Er) z palladem domieszkowanych indem i cyną oraz ich nasyconych wodorków. Najobszerniejsze, kompleksowe badania technikami dyfrakcji rentgenowskiej, neutronów, pomiarów magnetycznych, ciepła właściwego i przewodnictwa elektrycznego przedstawiono dla związku z cerem domieszkowanego cyną i otrzymanych wodorków. W celu uzyskania kompleksowego obrazu zmian strukturalnych i magnetycznych autorka korzysta tu w części z wyników uzyskanych w swojej pracy magisterskiej dotyczącej $CePdIn_{1-x}Sn_x$. Przedstawione są w szczególności ciekawe wyniki dyfrakcji neutronów wysokiej rozdzielczości dla deuterku, co pozwoliło na zlokalizowanie atomów deuteru (wodoru) w sieci. Przyjęto tu założenie, że zastąpienie wodoru deuterem nie wpływa na właściwości strukturalne i chemiczne badanych związków międzymetalicznych. Nie jest to jednak regułą i przykładowo dla związków z żelazem obserwuje się taki efekt izotopowy. Dlatego interesujące jest z jaką dokładnością zgodne są parametry strukturalne badanych wodorków i deuterków.

Chciałbym też zwrócić uwagę na unikalny wynik (rys. 43) rejestracji zmian położenia charakterystycznych linii dyfrakcyjnych neutronów w trakcie (in situ) wodorowania próbki $CePdIn_{0.2}Sn_{0.8}D_{1.1}$, a także desorpcji wodoru w wysokich temperaturach (rys. 41) i związanego z tym zaniku linii odpowiadających pozycji 4h deuteru w komórce elementarnej, co było możliwe na stanowisku pomiarowym przy reaktorze w Berlinie.

Ciekawe są też wyniki niskotemperaturowych pomiarów magnetycznych, ciepła właściwego i oporu elektrycznego, co pozwoliło na analizę związku entropii magnetycznej i temperatury Kondo. Przedstawiono też analizę teoretyczną zmian struktury elektronowej przeprowadzoną w oparciu o program WIEN2, która wykazała, że obserwowane zmiany właściwości magnetycznych są związane z oddziaływaniem typu RKKY. Takie kompleksowe badania pozwalają na dogłębne zrozumienie przemian zachodzących zarówno pod wpływem domieszkowania indu cyną, absorpcji wodoru jak i zmian temperaturowych. Jest to wzorcowe podejście do badań nowych materiałów.

Dla związków neodymu, terbu i erbu przebadano zmiany strukturalne i magnetyczne w funkcji domieszkowania cyny, ale dla związków z gadolinem i holmem nie przebadano wodorków. Niemniej dla tych związków z ziemiami rzadkimi zaprezentowano też ciekawe wyniki. Interesujące jest zaobserwowanie nieliniowych zmian parametrów a i c komórki elementarnej w funkcji domieszkowania cyny dające jednak liniowe zmiany objętości komórki elementarnej (np. dla próbki z gadolinem, rys. 67). Za najwartościowsze uznaję wyniki dopasowań niskotemperaturowych struktur magnetycznych dla Nd, Tb, Ho i Er w oparciu o badania dyfrakcji neutronów, oraz temperaturowe pomiary magnetyczne pozwalające na opisanie oddziaływań wymiennych.

Szkoda, że nie powtórzono tak jak dla ceru w pełni kompleksowych badań dla związków pozostałych ziem rzadkich. W związku z tym nie udało się uzyskać całościowego opisu tej grupy związków i ich wodorków. Przypuszczam jednak, że zamknięcie reaktora w Berlinie, gdzie znajdowało się unikalne stanowisko do badania wodorków z możliwością obserwacji zmian strukturalnych pod wpływem domieszkowania deuterem, uniemożliwiło przeprowadzenie tego typu badań dla związków pozostałych ziem rzadkich. Dodatkowo okres pandemii zablokował możliwości pozostałych badań w laboratoriach zakładu. Niemniej mam nadzieję, że te badania zostaną zrealizowane w przyszłości, aby uzyskać pełną wiedzę na temat badanej w tej pracy grupy materiałów.

Rozdział V zawiera krótką dyskusję przedstawionych wyników. Wartościową konkluzją jest tu przedstawienie zależności parametrów strukturalnych od obsadzenia powłoki 4f ziem rzadkich w tych związkach i ich wodorkach i wskazanie roli promienia atomowego ziem rzadkich i cyny w tworzeniu struktur przestrzennych, a także analiza wpływu domieszkowania wodoru na strukturę tych związków. Interesujące jest omówienie dynamiki sieci w oparciu o wyznaczone temperatury Debye'a. Nie zaobserwowano tu żadnej regularności w funkcji ziem rzadkiej i koncentracji cyny i szkoda, że autorka nie spróbowała tego wyjaśnić. Natomiast dla wodorków związków z cerem zaobserwowano przeciwną tendencję zmian T_D niż dla związków wyjściowych (Rys. 100) i tu też brakuje próby wyjaśnienia tego efektu przez autorkę. Ciekawa jest natomiast dyskusja właściwości elektronowych i ich związku z oddziaływaniami magnetycznymi, a w szczególności pojawienia się kwantowego punktu krytycznego, niemniej brakuje tu odniesienia do wyników badań, gdyż oczekiwałbym odpowiednika diagramu fazowego Doniacha (rys. 9) dla badanych związków międzymetalicznych. Bardzo wartościowe jest zbiorcze omówienie właściwości i uporządkowania magnetycznego w badanej grupie materiałów, w tym przedstawienie zależności zmierzonej temperatury uporządkowania magnetycznego od czynnika de Gennesa (rys. 102). W odniesieniu do tej zależności brak wyjaśnienia „wysoku” T_C dla związku NdPdIn.

W rozdziale VI przedstawione jest syntetyczne podsumowanie pracy z wypunktowanymi 8 wnioskami wynikającymi z przeprowadzonych badań. Najwartościowszy moim zdaniem jest wniosek drugi dotyczący anizotropowej rozszerzalności sieci krystalicznej pod wpływem wodoru, trzeci mówiący o anomaliach w temperaturowych zależnościach parametrów sieci dla związków $RPdIn_{1-x}Sn_x$, oraz czwarty dotyczący struktur magnetycznych, a także ósmy dotyczący zjawisk związanych z kwantowym punktem krytycznym przy zachowaniu słabego magnetyzmu.

Uwagi krytyczne

Oceniając bardzo poprawnie przeprowadzoną syntezę badanych materiałów, ich profesjonalne pomiary i analizę, nie mam zastrzeżeń o charakterze merytorycznym oprócz uwag o charakterze dyskusyjnym przedstawionych powyżej. W uzupełnieniu chciałbym tylko zwrócić uwagę na poniżej wymienione drobne niedociągnięcia:

1. W spisie treści autorka pominęła podpunkty podrozdziałów 4.2 do 4.6 .
2. W opisie dyfraktogramów (rys. 32, 35) lub w tekście brak informacji, że wykonano je w temperaturze pokojowej.
3. Rys. 36 – nie podano, dla jakich wartości y (zawartość wodoru) przedstawiono wykresy.

Na uznanie zasługuje całość prac eksperymentalnych zrealizowanych przez autorkę i kompleksowa analiza strukturalna oraz zbadanie i opisanie złożonych właściwości magnetycznych uzyskanych związków międzymetalicznych, a także przedstawienie trudnej analizy teoretycznej.

Biorąc pod uwagę zarówno wysoki poziom naukowy doktoratu oraz przedstawione uwagi i komentarze, które głównie dotyczą zagadnień naukowych wynikających z prezentowanych badań, pragnę stwierdzić, że rozprawa doktorska magister Anny Zarzeckiej spełnia kryteria dotyczące rozpraw doktorskich zgodnie z brzmieniem ustawy o stopniach i tytule naukowym. W związku z powyższym stawiam wniosek o przyjęcie tej rozprawy doktorskiej i o dopuszczenie mgr Anny Zarzeckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Henryk Figiel