



**Posudek na dizertační práci RNDr. Jiřího Pospíšila
„Electronic properties and structure of selected rare earth and
uranium compounds; influence of impurities“**

Oponent: Prof. Dr. Ing. David Sedmidubský

Předložená dizertační práce je zaměřena na studium magnetických, transportních a termodynamických vlastností ternárních intermetalických sloučenin obsahujících jeden *p*-prvek (Al, Ge), přechodný kov (Pd, Co a případně další dopanty jako Fe, Ni, Ru) a vnitřně přechodný kov se silně korelovanými *f*-elektrony (Ln, U). Jako podtitul práce i jako základní koncept vytýčený hned v úvodu si autor vybral vliv příměsí (nečistot) na základní studované charakteristiky. Cílem práce je jednak připravit a charakterizovat materiály s co nejvyšší čistotou a eliminovat tak parazitní vliv příměsí při interpretaci relevantních fyzikálních jevů, jednak jejich řízeným dopováním ovlivňovat výsledné vlastnosti. Oba dva přístupy jsou často používány v materiálovém výzkumu i při aplikacích, jak je doloženo na několika příkladech v úvodní kapitole. Dovolil bych si však nesouhlasit s tezí, že nemožnost eliminovat příměsí je termodynamické povahy a je dána druhým termodynamickým zákonem. Patrně se jedná o záměnu pojmu chemických nečistot (příměsí), jejichž obsah lze podle mého názoru v principu snížit libovolně, a intrinsických krystalových poruch, jejichž výskyt opravdu nelze kompletně eliminovat (z termodynamických i kinetických důvodů).

V další části je podán teoretický úvod do studovaných fyzikálních jevů, počínaje základními typy magnetického chování, příspěvky k magnetickému momentu, druhy výměnných interakcí přes specifické projevy magnetizmu v systémech s *4f* a *5f* elektrony až po úvod do supravodivosti. K této kapitole mám jen drobné připomínky:

- Termín mateřský materiál (mateřská fáze) má anglický ekvivalent spíše „parent material“.
- Na straně 22 jsou chybně uvedeny možné hodnoty kvantových čísel *l* (*+l* až *-l*) a *s* ($1/2$ a $-1/2$), respektive m_l a m_s jsou evidentně zaměněny za *l* a *s*.
- Při výkladu supervýměny na str. 27 autor zmiňuje, že mezi dvěma ionty *3d* má být umístěn nemagnetický ion s *nezaplňnými* (namísto kompletně zaplňnými) stavy *p*.
- Tvrzení, že zvýšení energie díky spinové polarizaci je kompenzováno inra-atomární Coulombickou energií (str. 32) je podle mého názoru nepřesné a navozuje dojem, že Coulombická repulzní energie je záporná.
- U supravodiče prvního druhu nastává při $B=B_{c1}$ přechod do normálního vodivého (nikoliv supravodivého) stavu.

Následuje experimentální část, v níž je popsána příprava materiálů v podobě monokrystalů a polykrystalických vzorků a použité metody jejich materiálové a fyzikální charakterizace. Popis metody měření tepelné kapacity na PPMS je na rozdíl od magnetických měření velmi stručný, nicméně analýza jednotlivých příspěvků k tepelné kapacitě je poměrně zevrubná. V části 3.3.2.2 jsem našel překlep – rovnice 3-6 odpovídá Einsteinovu, nikoliv Debyeovu modelu. Rozbor magnetického příspěvku se omezuje pouze na paramagnetickou oblast (Schottkyho příspěvek), zatímco energetika uspořádávání magnetických momentů a spinových vln pod kritickou teplotou je pomínuta. Poznamenejme, že za vyšších teplot mohou být pomocí Schottkyho příspěvků popsány i přechody mezi základním multipletem a vyššími excitovanými stavy.

Z experimentální části je vyčleněna kapitola 4 pojednávající o čištění vstupních surovin

elementárních kovů a připravených intermetalických fází metodou elektrotransportu v pevném stavu (SSE), které autor přikládá zvláštní důležitost a věnoval jí nemalé experimentální úsilí. Následující kapitola, „Úvod do vybraných skupin materiálů“, by mohla být spíše zařazena před experimentální částí a kapitola 6, ve které jsou shrnuty konkrétní výsledky čištění jednotlivých materiálů metodou SSE, by tak mohla být spojena s kapitolou 4. Výsledný text by tak byl podle mého mínění přehlednější a ucelenější. V kapitole 5, při popisu fázového diagramu UGe_2 , mi z výkladu není jasné, při jakých tlacích je přechod při teplotě T_x prvního či druhého druhu. Co znamená „slabě prvního druhu“? Popis obr. 5-5 je nedostatečný a není zřejmé, jaký je význam barevné škály udané v libovolných jednotkách.

Vlastní výsledky práce jsou shrnuty a diskutovány v kapitole 7 zaměřující se na fázi $SmPd_2Al_3$ a její nemagnetický analog $SmPd_2Al_3$, a v kapitole 8, která se zabývá sloučeninou $UCoGe$ a jejím dopováním dalšími přechodnými kovy substituujícími Co a thoriem substituujícím kobalt. Z výsledků vyplývá významný vliv čistoty (a instrinických defektů) původní mateřské fáze na jedné straně a cíleně zavedených příměsí na straně druhé na výsledné magnetické a transportní vlastnosti připravených materiálů. Přesto se mi zdá, že vzhledem k tomu, že autor zvolil koncept nečistot (příměsí) jako ústřední motiv práce (jak vyplývá z názvu i úvodní kapitoly), je diskuzi o vlivu příměsí věnováno poměrně málo místa. Například u sloučeniny $UCoGe$ je konstatován pozitivní vliv přečištění na magnetické a transportní vlastnosti vzorků série SEE, které se na rozdíl od primárně připravených i temperovaných chovají jako typické feromagnetny a vykazují supravodivost, avšak o konkrétních příčinách odlišného chování oproti ostatním vzorkům se můžeme jen dohadovat. Pozitivní vliv dodatečného tepelného zpracování (temperace) je pak interpretován jako důsledek odstranění vnitřního napětí. Co je však příčinou tohoto napětí? Pravděpodobně se jedná o odstranění intrinických poruch (vakance, anti-site defekty,...), které přispívají ke zvětšení molárního objemu. Je ale příčinou odlišného chování porušení periodického potenciálu v důsledku existence poruch nebo jiná velikost mřížových parametrů (meziatomových vzdáleností) implikující změnu pásové struktury? Je pravda, že k objasnění vlivu poruch a příměsí by bylo zapotřebí provést detailní strukturní studie vzorků získaných různými technologickými postupy, což by podstatně rozšířilo již tak úctyhodný záběr celé práce. Ke kapitolám 7 a 8 mám ještě následující komentáře, připomínky nebo otázky:

- tenze par v případě $SmPd_2Al_3$ a $(U,Th)CoGe$ jsou uváděny pro čisté kovy a nikoliv pro danou fázi. Reálné hodnoty budou tedy nižší. U sloučeniny $SmPd_2Al_3$ je na str. 96 uvedeno, že její stabilita je vysoká a její teplota tání velmi nízká, což jsou protichůdná tvrzení.
- Byl při analýze tepelné kapacity $SmPd_2Al_3$ určen příspěvek C_{sh} fitováním nebo z ab-initio výpočtů CF? Pokud byl určen fitováním, jak bylo zároveň možné simultánně fitovat parametry fononového příspěvku?
- V grafu hustoty stavů $SmPd_2Al_3$ (obr.7-14) nejsou patrné zaplněné stavy Sm-4f. Vypočtená hustota stavů je navíc identická s hustotou stavů YPd_2Al_3 (na obr. 7-23). Byla v případě výpočtů $SmPd_2Al_3$ a $U(Co,TM)Ge$ uvažována spinová polarizace, s-o interakce a případně lokální orbitální potenciály (GGA+U)? Jakým způsobem byly modelovány tuhé roztoky, např. $UCo_{0.95}Fe_{0.05}Ge$? Pomocí VAA nebo pomocí superstruktury?
- Reálná složka střídavé susceptibility na obr. 7-20 má při přechodu do supravodivého stavu opačný průběh – má vykazovat pokles do záporných hodnot.
- Výpočet koeficientu λ u YPd_2Al_3 a potažmo kritické teploty T_{sc} z teoretické hustoty stavů na Fermiho mezi a vyvozování dalších závěrů podle mne postrádá smysl vzhledem k nepřesnosti určení $N(E_F)$ pomocí GGA. Koneckonců o několik odstavců výše je tato nepřesnost zmíněna při porovnání experimentální a teoretické Pauliho susceptibility.
- Systém $UCo_{1-x}Ru_xAl$ (str. 165) je vzhledem ke složkám s proměnlivou koncentrací kvazibinární a nikoliv kvaziternární.
- Na str. 166 je téměř jednostránkové pojednání o $UCoAl$ a $URuAl$. Význam mi poněkud uniká, protože se nejedná ani o izoelektronovou ani o izostrukturní fázi vzhledem k $UCoGe$.

Celkově je práce napsána jasně, přehledně a má velmi dobrou grafickou úpravu. Počet překlepů

a gramatických/stylistických chyb se je v mezích tolerance (nejčastější chyby v angličtině jsou slovosled a shoda podmětu s přísudkem). Použité literární prameny jsou adekvátně citovány.

Dizertační práci hodnotím zejména jako kvalitní přínos k objasnění komplexního materiálového pozadí exotických jevů magnetizmu a supravodivosti u intermetalických sloučenin se silně korelovanými elektrony $4f$ a $5f$. Z pohledu chemika oceňuji především snahu o korelaci fundamentálních fyzikálních vlastností s materiálovými charakteristikami jako je mikrostruktura, chemická čistota materiálu a historie jeho zpracování. Podle mého názoru dizertant prokázal nejen schopnost samostatně vědecky pracovat a ze získaných experimentálních dat vyvodit adekvátní závěry, ale během své dizertační práce významnou měrou přispěl i k rozvoji přístrojového vybavení (především v oblasti pokročilých metod přípravy materiálů) na Katedře fyziky kondenzovaných látek.

Soudím, že předložená práce RNDr. Jiřího Pospíšila „Electronic properties of selected rare earth and uranium compounds; influence and impurities“ bezesporu splňuje požadavky na dizertační práce a doporučuji ji proto k obhajobě. V případě úspěšné obhajoby navrhuji, aby RNDr. Jiřímu Pospíšilovi byla udělena vědecká hodnost Ph.D.

V Praze, dne 15. 5. 2011

David Sedmidubský