

Instytut Fizyki Molekularnej PAN

ul. Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

tel. 061 8695100, fax 061 8684524

Internet: <http://www.ifmpan.poznan.pl>

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Zbigniewa Śniadeckiego zatytułowanej
**„Własności strukturalne, magnetyczne i transportowe amorficznych stopów
i międzymetalicznych związków $\text{DyMn}_{6-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_x\text{Al}_x$ ($0 \leq x \leq 6$)”**
wykonanej w Zakładzie Stopów Magnetycznych Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii
Nauk w Poznaniu pod kierunkiem doc. dr. hab. Bogdana Idzikowskiego.

Mgr inż. Zbigniew Śniadecki ukończył studia magisterskie na Wydziale Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej w roku 2004, kierunek Fizyka Techniczna, specjalność Fizyka Materiałów i Nanotechnologie. W latach 2004-08 był słuchaczem Studium Doktoranckiego przy Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu i pracował pod kierunkiem doc. B. Idzikowskiego. Jego zainteresowania dotyczyły fizyki fazy skondensowanej. Badał własności magnetyczne związków międzymetalicznych i stopów amorficznych zawierających lantanowce.

W przedstawionej mi do oceny rozprawie doktorskiej mgra Śniadeckiego przedmiotem badań są stopy typu R-TM-M o stechiometrii 1:6:6 zawierające atomy pierwiastków ziem rzadkich ($\text{R}=\text{Dy}$, Y lub La), metale przejściowe ($\text{TM}=\text{Fe}$, Mn) oraz atomy innego metalu bądź metaloidu ($\text{M}=\text{Al}$, Ge). Na stu dwudziestu sześciu stronach Doktorant podsumowuje własności tych stopów opisanych w światowej literaturze naukowej, a następnie przedstawia badania własne: użyte techniki eksperymentalne i uzyskane wyniki.

Główna część rozprawy składa się z czterech rozdziałów, uzupełniają je krótkie paragrafy z oddzielną numeracją rzymską, ułatwiające czytanie rozprawy, takie jak streszczenie, spisy literatury, rysunków i tabel oraz wykaz użytych oznaczeń. Do zestawienia wyników własnych mgr Śniadecki wykorzystał osiem tabel i czterdzieści pięć rysunków, pozostałe dziesięć rysunków znajduje się w części opisowej dysertacji. Doktorant, w trakcie opisu swoich badań, cytuje wiele prac, do których odnosi swoje wyniki. Spis cytowanej literatury zawiera sto trzydzieści jeden pozycji.

Rozprawa rozpoczyna się w sposób nietypowy (podkreśla to oddzielna numeracja), bo od streszczenia całej rozprawy: przedstawiono w nim składy stopów będących obiektem badań, ich bardzo ogólną charakterystykę oraz cel badań. Następnie przedstawiono wyniki i zastosowane techniki eksperymentalne.

Dalej następuje główna część rozprawy, która składa się z trzech rozdziałów i podsumowania.

Część pierwsza to *Wstęp*, podzielony na kilka mniejszych paragrafów. Na początku Autor rozprawy definiuje szereg pojęć jak uporządkowanie bliskiego i dalekiego zasięgu, typy nieporządku w strukturach amorficznych oraz ich charakterystyczne parametry i techniki eksperymentalne pozwalające na ich identyfikację. Omawiany jest problem stabilności struktur i charakterystycznych temperatur przejścia od stanu amorficznego, często poprzez nanokrystaliczny, do krystalicznego. Pojęcia zdefiniowane w tej części doktoratu wykorzystywane są w późniejszych opisach. Stabilność struktury amorficznej jest jednym z kluczowych pojęć w tej rozprawie. Dlatego Autor poświęca sporo miejsca na teoretyczny opis wyznaczania energii aktywacji procesu krystalizacji w oparciu o teorię Kołomogorova-Johnsona-Mehla-Avrami'ego oraz metodę Kissingera. Ze stabilnością termiczną struktury amorficznej ściśle związana jest zdolność stopu do amorfizacji z charakterystycznym parametrem, jakim jest krytyczna szybkość chłodzenia. Wielkość ta jest podstawową w procesie otrzymywania materiałów amorficznych.

Innym problemem jest to, jakich składników należy użyć, aby stopy te otrzymać. W tym celu nakreślono krótką historię otrzymywania materiałów amorficznych. Doktorant przedstawia teoretyczne podstawy wytwarzania stopów amorficznych w oparciu o model Hume'a-Rothery'ego, teorię Inouego, reguły Shena i Schwarza oraz modele Egamiiego i Miracle'a. Przedstawione zostały ogólne zasady otrzymywania materiałów amorficznych z fazy gazowej, ciekłej i stałej. Po ogólnym opisie własności stopów amorficznych Autor rozprawy przechodzi do opisu związanego z materiałami typu R-TM-M, które będą przedmiotem badań. Opisano stan wiedzy dostępny w literaturze o układach uporządkowanych, granicznych na diagramie fazowym związków międzymetalicznych: DyFe_6Al_6 , DyMn_6Ge_6 , DyFe_6Ge_6 .

Kolejnym fragmentem w tym rozdziale jest ogólny opis procesu krystalizacji oraz własności magnetycznych stopów amorficznych. Omówione zostały trzy podstawowe rodzaje krystalizacji oraz sposoby eksperymentalne określania ich typu. W przypadku własności magnetycznych przytoczono definicje struktury spero- i sperimagnetycznej. Dalej omawiane są własności szkieł spinowych i uporządkowania miktomagnetycznego.

Rozdział 2 to opis metod wytwarzania materiałów, z których korzystał Doktorant, i stosowanych przez Niego metod pomiarowych. Doktorant opisuje melt-spinner oraz parametry istotne dla procesu technologicznego otrzymywania próbek, jak również proces ich wygrzewania. Do charakteryzacji struktury krystalograficznej i pomiarów własności magnetycznych wykorzystano szereg komplementarnych metod eksperymentalnych. Autor rozprawy opisuje pomiary przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Natomiast typy krystalizacji określone były po analizie krzywych izotermicznych, otrzymanych z badań metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Do pomiarów magnetycznych użyto magnetometrów typu SQUID i VSM. Pomiary przeprowadzano w zakresie temperatur od 1.7 do 300 K. Zakres pól magnetycznych zależny był od zastosowanej aparatury i wynosił od 0.01 do 3 lub 7 T, a w przypadku pól impulsowych do 40 T. Z pomiarów mössbauerowskich wykonanych w temperaturach 77 i 300 K, także z wykorzystaniem pól magnetycznych, uzyskano informacje o lokalnym otoczeniu jąder atomowych i działających na nie polach nadsubtelnych. Zmiany oporu przy przejściu ze struktury krystalicznej do amorficznej obserwowane były metodą czteropunktową w urządzeniu PPMS.

Rozdział 3 to główna część rozprawy, opisująca wyniki badań przeprowadzonych przez mgra Śniadeckiego. Jako pierwsze, zaraz po wytworzeniu próbek, wykonano pomiary i analizę rentgenowską. Otrzymane widma rentgenowskie $\text{DyMn}_{6-x}\text{Ge}_{6-x}\text{Fe}_x\text{Al}_x$ ($0 \leq x \leq 6$) wykazują cechy układów amorficznych, krystalicznych i mieszanych. Dla pewnych stężeń glinu i żelaza potwierdzona została całkowita amorficzność stopów, gdyż nie są obserwowane żadne cechy wskazujące na występowanie faz krystalicznych. Dla układów amorficznych badania wykonano z obu stron taśm, aby potwierdzić amorficzność i wykluczyć ewentualność nierównomiernego odprowadzenia ciepła od strony swobodnej taśmy oraz strony, która miała kontakt z walcem. Dla układów krystalicznych rentgenogramy są zgodne z wynikami literaturowymi. Dla układów krystalicznych określono typy struktur oraz stałe sieciowe. W niektórych przypadkach stopy zaraz po wytworzeniu nie miały stabilnych struktur krystalicznych, zmieniały się one pod wpływem wygrzewania. Stopy o składach $1 \leq x \leq 2.5$ posiadają widma rentgenowskie typowe dla stopów amorficznych, obserwuje się szerokie amorficzne *halo*. Jego szerokość połówkowa oraz położenie na osi 2θ są parametrami pozwalającymi opisać widmo dyfrakcyjne stopu amorficznego. Dla taśm, w których współlistnieją fazy amorficzna i krystaliczna, wyznaczono procentowe udziały tych faz.

Przy pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykonano dyfraktogramy elektronowe oraz obrazy w trybie wysokorozdzielczym dla stężenia $x=1.5$. Nie zaobserwowano żadnych refleksów pochodzących od struktury krystalicznej ani żadnych regularności w ułożeniu atomów. W celu zbadania wpływu elektronów $4f$ od dysprozu wykonano stopy z niemagnetycznym lantanem lub itrem.

Druga grupa materiałów, to rodzina czteroskładnikowych stopów typu $\text{DyMn}_{6-x}\text{Ge}_6\text{Fe}_x$ ($x=0, 0.5, 1, 2, 3, 6$). Zmniejszenie ilości składników w stopie powinno obniżyć zdolność do amorfizacji. Autor rozprawy bardzo ostrożnie interpretuje swoje wyniki pisząc, że nie można tego jednoznacznie stwierdzić, gdyż atomy Al mają zbliżony rozmiar do atomów Fe i Mn, a brak w stopie glinu jest uzupełniony atomami żelaza i manganu. Wydaje się, że rys. 3.12 jednoznacznie wskazuje, iż zdolność do amorfizacji obniżyła się, gdyż zakres stężeń z amorficznymi rentgenogramami uległ zawężeniu.

Proces i produkty krystalizacji dla obu omawianych rodzin stopów obserwowane były podczas ich aktywacji termicznej. W przypadku stopu amorficznego $\text{DyMn}_5\text{Ge}_5\text{FeAl}$ obserwowane jest przesunięcie temperatury krystalizacji ku wyższym wartościom wraz ze wzrostem szybkości grzania próbki, co objawia się przesunięciem piku egzotermicznego. Natomiast nie obserwuje się piku endotermicznego związanego z przejściem do stanu szklistego. Jest to wynik zgodny z obserwacjami innych autorów zajmujących się stopami zawierającymi glin. Interpretacja, że pik endotermiczny jest przesłonięty przez dużo silniejszy efekt egzotermiczny wydaje się uzasadniona, gdyż otrzymane taśmy zawierają obszary o nieco różniącym się składzie chemicznym i upakowaniu, a to powoduje rozmycie tego i tak małego piku endotermicznego.

Wyznaczenie z krzywych kalorymetrycznych ciepła przemiany wskazują, że najmniej stabilną jest struktura dla $x=1$. Do podobnego wniosku prowadzą wartości energii aktywacji wyznaczone metodą Kissingera. Te wielkości są wyższe od tych znalezionych w literaturze, co świadczy o dużej stabilności termicznej badanych stopów. Jest to istotne z punktu widzenia zastosowań, gdyż umożliwia użycie taśm w wyższych temperaturach i w dłuższym czasie bez istotnych zmian w ich własnościach fizycznych.

Kolejnym etapem w badaniach było określenie własności otrzymanych stopów po wygrzaniu. Z krzywych kalorymetrycznych wyznaczono temperatury początku krystalizacji T_0 oraz temperatury maksimum piku na krzywej kalorymetrycznej T_p . Taśmy wygrzewano w temperaturach zbliżonych do T_0 , a następnie w temperaturach wyższych od T_p . Dzięki temu obserwowano wyłaniające się z fazy amorficznej fazy krystaliczne. Skład fazowy oraz rozmiar powstałych nanokrystalitów określano z analizy dyfraktogramów rentgenowskich. Wszystkie taśmy krystalizowały w pierwszym etapie krystalizacji w tej samej strukturze krystalograficznej, ale ze znacznie różniącymi się stałymi sieciowymi.

Podobnemu cyklowi pomiarowemu jak w przypadku taśm z dysprozem poddane zostały próbki z lantanem i itrem. Wyniki dla taśm z $x=1.5$, relatywnie niskie szybkości chłodzenia i wysokie wartości energii aktywacji wskazywały na wysoką zdolność do amorfizacji tej klasy stopów. Na podstawie badań kalorymetrycznych i rentgenowskich stwierdzono, że najbliższe otoczenia atomów centralnych dla stopów z dysprozem i itrem są bardzo podobne. Potwierdziła to analiza oparta na modelach Egami'ego i Miracle'a. Różnice pojawiają się w momencie wstawienia lantanu w miejsce dysprozu.

Badania czteroskładnikowych stopów przy pomocy różnicowej kalorymetrii skaningowej potwierdziły wnioski z pomiarów rentgenowskich. Krzywe kalorymetryczne mają podobny charakter jak dla stopów pięcioskładnikowych, co wskazywać może, że w trakcie wytwarzania otrzymano podobną strukturę amorficzną o zbliżonym upakowaniu atomów Mn, Ge i Fe wokół atomu Dy, pomimo zmniejszonej zdolności amorfizacji.

Trzeci podrozdział w rozdziale *Wyniki badań*, opisuje własności magnetyczne stopów pięcioskładnikowych w ujęciu makroskopowym. Celem tych badań było określenie wpływu nieporządku strukturalnego na uporządkowanie magnetyczne. W wyjściowych materiałach obserwuje się bardzo różnorodne uporządkowania magnetyczne: DyMn_6Ge_6 jest helimagnetykiem, a DyFe_6Al_6 jest ferrimagnetykiem. Anizotropia w podsieci dysprozu uniemożliwia osiągnięcie magnetycznego nasycenia nawet w impulsowych polach magnetycznych dochodzących do 50 T. Podobnie jest z amorficzną taśmą o składzie $\text{DyMn}_4\text{Ge}_4\text{Fe}_2\text{Al}_2$ - nie uzyskano nasycenia w polu dochodzącym do 40 T. Świadczy to o decydującym wpływie lokalnego pola anizotropii

i podobieństwie w uporządkowaniu bliskiego zasięgu między próbkami krystalicznymi i amorficznymi. Ciekawym wynikiem dla stopu o stężeniu $x=3$ było uzyskanie niesymetrycznej pętli histerezy z przesunięciem wzdłuż osi pola magnetycznego. Efekt ten jest charakterystyczny dla uporządkowania typu szkła spinowego lub miktomagnetyzmu, obserwowanego również przez innych autorów.

Zależności namagnesowania od temperatury przy chłodzeniu z polem magnetycznym i bez przedstawiają różne skomplikowane zależności przy zmianie stężenia x . Różnice te wynikają ze złożonego uporządkowania, różnego sprzężenia pomiędzy podsięcią dysprozu i metali przejściowych, jak również ze zróżnicowanych zależności temperaturowych między tymi wielkościami. Magnetyzm w substancjach amorficznych jest kształtowany przez topologiczny rozkład najbliższych sąsiadów oraz uporządkowanie chemiczne. Decydującymi czynnikami są zatem: ilość atomów w pierwszej strefie koordynacyjnej, rodzaj najbliższych sąsiadów, odległości międzyatomowe oraz symetria pola elektrycznego wokół atomu centralnego. Symetria ta będzie przedmiotem rozważań w kolejnym podrozdziale, opisującym badania z wykorzystaniem spektroskopii mössbauerowskiej.

Spektroskopia mössbauerowska posłużyła Autorowi rozprawy do określenia i potwierdzenia różnic strukturalnych między badanymi próbkami oraz scharakteryzowania lokalnego uporządkowania magnetycznego atomów żelaza w badanych stopach. Dzięki spektroskopii mössbauerowskiej dla poszczególnych stopów określono procentową zawartość frakcji paramagnetycznej, średnie wartości pól nadsubtelnych, przesunięć izomerycznych oraz przesunięć lub rozszczepień kwadrupolowych.

Kolejny podrozdział dysertacji opisuje wyniki pomiarów oporu elektrycznego w funkcji temperatury. Badania przeprowadzono dla stopów krystalicznych z naroży diagramu fazowego DyFe_6Al_6 oraz DyMn_6Ge_6 , jak również dwóch pośrednich stopów amorficznych dla $x=1.5$ i 2 . Pierwsze dwa związki międzymetaliczne wykazują zależności oporności właściwej od temperatury charakterystyczne dla metali, natomiast w przypadku stopów amorficznych największe znaczenie ma nieporządek strukturalny, który powoduje, że badane stopy mają ujemny temperaturowy współczynnik oporu elektrycznego. Ta część rozprawy wypadła, zwłaszcza na tle wcześniejszych rozdziałów, dosyć skromnie. Spodziewałem się w tym miejscu bardziej rozbudowanej dyskusji otrzymanych wyników.

Ostatni rozdział rozprawy to *Podsumowanie*, w którym mgr Zbigniew Śniadecki wylicza najważniejsze rezultaty swojej pracy.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgra Śniadeckiego zawiera szereg oryginalnych i wartościowych wyników:

1. wykazano, w oparciu o pomiary kalorymetryczne i metodę Kissingera, że badane materiały charakteryzują się dużą stabilnością strukturalną, cechą bardzo pożądaną dla praktycznych zastosowań;
2. dzięki zastosowaniu modeli Egami'ego i Miracle'a wskazano na możliwy kierunek dalszego zwiększania stabilności struktury amorficznej poprzez zastosowanie pierwiastków ziem rzadkich o większych promieniach atomowych;
3. stwierdzono w oparciu o badania kalorymetryczne i rentgenowskie, że w badanych stopach zachodzi krystalizacja polimorficzna;
4. w oparciu o istniejące modele określono mechanizm amorfizacji, który jest związany z odpychającymi oddziaływaniami między niektórymi składnikami stopu wykazującymi dodatnie wartości entalpii mieszania.
5. dzięki badaniom transmisyjnym mikroskopem elektronowym i spektroskopii mössbauerowskiej wykazano istnienie w strukturze amorficznej klastrów o różnym uporządkowaniu chemicznym i/lub topologicznym;
6. wskazano na możliwość występowania uporządkowania miktomagnetycznego w oparciu o wyniki pomiarów $M(T)$ i $M(H)$ oraz badań mössbauerowskich w polu magnetycznym;

7. dla części stopów stwierdzono, że decydujący jest wpływ lokalnego otoczenia na kształtowanie się własności magnetycznych, gdyż nie zaobserwowano wpływu zmian uporządkowania strukturalnego;
8. zaobserwowano zmianę znaku temperaturowego współczynnika oporu przy przejściu od struktury amorficznej do krystalicznej.

Dyskusja otrzymanych wyników przeprowadzona jest bardzo rzetelnie. Doktorant opanował szereg technik eksperymentalnych, które w przyszłości będzie mógł wykorzystać do samodzielnej pracy naukowej. Jest współautorem dziewięciu opublikowanych artykułów, z których pięć bezpośrednio dotyczy tematyki przedstawionej w rozprawie doktorskiej. Doktorant aktywnie prezentował swoje wyniki w trakcie międzynarodowych konferencji, jest współautorem dwudziestu komunikatów konferencyjnych, z których część prezentował osobiście. Swoje kwalifikacje podnosił w trakcie pobytów w zagranicznych placówkach naukowych np. w trakcie szkoły w Konstancy w Rumunii lub w trakcie pobytów badawczych w Le Mans we Francji, w Dreźnie w Niemczech i na Słowacji w Koszycach. Mgr Zbigniew Śniadecki brał bardzo aktywny udział w różnych pracach organizacyjnych prowadzonych w IFM PAN, przy organizacji konferencji „Fizyka Magnetyków” w Poznaniu w latach 2005 i 2008, a w okresie od 2004 do 2007 roku pracował w Komitecie Organizacyjnym krajowej sieci naukowej MAG-EL-MAT. Brał udział w realizacji trzech grantów MNiSW i jednego współfinansowanego przez DAAD. W ramach tego ostatniego i grantu tzw. promotorskiego finansowane były badania, których wyniki zawarte zostały w prezentowanej rozprawie doktorskiej.

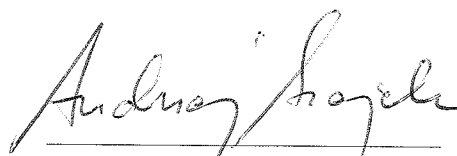
Uważam, że zarówno sama rozprawa doktorska, jak i praca organizacyjna Doktoranta, zasługują na wyróżnienie.

Od strony redakcyjnej rozprawa została przygotowana bardzo starannie, chociaż Autor rozprawy nie uchronił się od kilku drobnych usterek redaktorskich, które nie mają jednak wpływu na wysoką ocenę przedstawionej pracy doktorskiej. Poniżej, z „kronikarskiego” obowiązku, krótka lista wspomnianych niedociągnięć redaktorskich:

1. str. 82, rys. 3.31 (z Ref. [118]): nie opisano, którym modelom przypisane są krzywe (a) i (b);
2. str. 88 i 89: nie należy pisać „... polach magnetycznych rzędu 50 T” lub „... pola magnetycznego rzędu 35-40 T”;
3. tzw. „literówek” znalazłem bardzo mało, wspomnę tylko, że na str. 105, pod tabelą powinno być **Q** zamiast **q**;
4. str. 34, ostatni wiersz: styl, należy unikać powtórzeń zwrotów w tym samym zdaniu;
5. str. 36, początek rozdz. 2.2.3: styl, pierwsze zdanie do przeredagowania.

Stwierdzam, że praca doktorska mgra inż. Zbigniewa Śniadeckiego spełnia ustawowe wymogi dotyczące prac doktorskich. Wniosuję o jej przyjęcie i dopuszczenie mgra Śniadeckiego do publicznej obrony Jego rozprawy doktorskiej.

Poznań, 5 czerwca 2009


Doc. dr hab. Andrzej Szajek