

Kraków, dnia 1.06.2009 r.

### **Opinia**

o pracy doktorskiej p. mgr inż. Zbigniewa Śniadeckiego pt. „Własności strukturalne, magnetyczne i transportowe amorficznych stopów i międzymetalicznych związków



Praca doktorska o tytule podanym powyżej wykonana została w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu pod kierunkiem p. doc. dr hab. Bogdana Idzikowskiego. Tematyka pracy dotyczy złożonych stopów na bazie ziem rzadkich (Dy, Y, La), pierwiastka d-elektronowego (Mn, Fe) i metaloidu (Ge, Al.) o stechiometrii 1:6:6. Autor bada złożony 5-składnikowy układ podany w tytule pracy oraz dodatkowo 4-składnikowy  $\text{DyMn}_{6-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_6$  ( $0 \leq x \leq 6$ ). Graniczne związki  $\text{DyMn}_6\text{Ge}_6$  i  $\text{DyFe}_6\text{Al}_6$  różnią się własnościami fizycznymi. Drugim etapem pracy jest zbadanie wpływu obróbki termicznej na stopień uporządkowania i własności tych układów.

Cel badań jest dobrze zdefiniowany w pracy. Autor chce określić strukturę krystaliczną, własności magnetyczne i transportowe związków o składzie podanym powyżej w funkcji zmieniającego się składu.

Główne zadania to zbadanie:

- wpływu podstawiania atomów Mn i Ge przez Fe i Al na stabilność struktury krystalicznej i amorficznej,
- możliwości powstawania fazy amorficznej i charakterystyka procesu krystalizacji stopów amorficznych,
- wzajemne zależności między strukturą krystaliczną, a własnościami magnetycznymi i transportowymi.

Maszynopis pracy zawiera 126 stron. Tekst pracy uzupełnia 57 rysunków i 8 tabel. Spis literatury obejmuje 133 pozycje, w tym 3 Autora pracy.

Tekst pracy podzielony jest na trzy główne części obejmujące:

- wstęp, zawierający omówienie wybranych zagadnień teoretycznych i aktualny stan wiedzy o badanych w pracy związkach,
- informacje o syntezie związków i metodach pomiarowych,
- wyniki badań.

Tekst uzupełnia streszczenie, podsumowanie, spis rysunków, tabel, stosowanych oznaczeń i wykaz publikacji Autora.

Pierwsza część jest napisana na dobrym poziomie i jest dobrym wprowadzeniem do tematyki pracy, ułatwiającym interpretację uzyskanych wyników. Własności fizyczne badanych związków amorficznych i krystalicznych zostały zbadane metodą dyfrakcji promieni X, mikroskopii elektronowej, różnicowej kalorymetrii skaningowej, magnetometrii (SQUID), spektrometrii mössbauerowskiej i rezystometrii. Autor samodzielnie otrzymał próbki, w tym taśmy metaliczne (amorficzne i z metastabilną strukturą krystaliczną). Jakość taśm była określana przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej. Metoda ta była podstawowym narzędziem analizy fazowej (bardziej jakościowej niż ilościowej). Potwierdzenie wyników uzyskano przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego i dyfrakcji elektronów. Autor szerzej omawia metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej, opis pozostałych metod jest fragmentaryczny. Badania metodą dyfrakcji promieni X układu  $\text{DyMn}_{6-x}\text{Ge}_{6-x}\text{Fe}_x\text{Al}_x$  ( $0 \leq x \leq 6$ ) przeprowadzone w temperaturze pokojowej wykazały zmianę struktury krystalicznej w funkcji składu  $x$ . Związki z  $x = 6$  i  $5$  mają strukturę heksagonalną typu  $\text{HfFe}_6\text{Ge}_6$ . Próbki z  $x = 4$  i  $3$  są wielofazowe z przewagą fazy o strukturze tetragonalnej  $\text{CeMn}_4\text{Al}_8$ . Związki o składach  $1 \leq x \leq 2.5$  są amorficzne, natomiast z  $x = 0$  mają strukturę tetragonalną. Strukturę amorficzną obserwowano również dla związków z  $\text{R} = \text{Y}$  i  $\text{La}$  i  $x = 1.5$ . Pomiarów dla układu  $\text{DyMn}_{6-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_6$  ( $0 \leq x \leq 6$ ) wykazały istnienie fazy o strukturze rombowej dla  $2 \leq x \leq 6$  i fazy amorficznej dla  $x = 1$  i  $0.5$ .

Obszerny fragment pracy dotyczy badań przy pomocy metody DSC przemian fazowych w stopach metastabilnych. Próbki wygrzewano ze stałą prędkością od temperatury pokojowej do  $900^\circ\text{C}$ . Obserwowano dwie anomalie w okolicy  $\sim 520$  i  $710^\circ\text{C}$  świadczące o złożoności procesu krystalizacji. TemperatURY odpowiadające pierwszemu przejściu rosną, a drugiemu maleją ze wzrostem  $x$ . Autor w oparciu o metodę Kissingera wyznacza wartości energii aktywacji procesu krystalizacji. Energie te dla pierwszego procesu nieznacznie rosną, a drugiego maleją ze wzrostem  $x$ .

W celu zbadania kinetyki zachodzących procesów oraz określenia produktów powstałych w procesie krystalizacji, przeprowadzono badania metodą dyfrakcji promieni X próbek wygrzewanych w różnych temperaturach. Próbki po wygrzaniu mają rombową strukturę, co

świadczy, że pierwszy proces krystalizacji jest związany z pojawieniem się tego typu struktury.

Pomiar krzywych kalorymetrycznych dla związków  $\text{RMn}_{4.5}\text{Ge}_4\text{Fe}_{1.5}\text{Al}_{1.5}$  ( $R = \text{Y, La}$ ) wykazał istnienie podobnych przemian jak związku z  $R = \text{Dy}$ , jednak dla  $R = \text{La}$  jest to inna zależność.

Wyznaczone wartości entalpii oraz energii aktywacji dla próbki itrowej są porównywalne z próbką dysprozowi. Natomiast próbka lantanowa ma większe wartości tych wielkości. Pomiary metodą dyfrakcji promieni X, próbek wygrzanych, wykazały, że próbka z La ma inną strukturę krystaliczną niż związki z Y i Dy.

Autor przeprowadził również pomiary metodą DSC dla związków  $\text{DyMn}_{6-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ . Charakter krzywych kalorymetrycznych jest zbliżony jak w poprzednim układzie, a wyznaczone wartości temperatur przemiany i entalpii bliskie.

Autor w pracy przeprowadza analizę wyników dotyczących procesu krystalizacji. Uzyskane wyniki wskazują na krystalizację polimorficzną. W oparciu o istniejące modele teoretyczne Autor określa warunki powstawania fazy amorficznej, analizując uporządkowanie w klastrze atomowym, liczbę koordynacyjną i koncentrację atomów ziemi rzadkiej.

Następny etap badań obejmował pomiary makroskopowych własności magnetycznych przy pomocy magnetometru SQUID-owego. Pomiary obejmowały zależności temperaturowe krzywych ZFC i FC w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego. Pomiary obejmowały związki z układu  $\text{DyMn}_{6-x}\text{Ge}_{6-x}\text{Fe}_x\text{Al}_x$  mające uporządkowanie dalekiego zasięgu i amorficzne. Umożliwiło to określenie wpływu czynnika strukturalnego na własności magnetyczne. Podstawianie atomów Fe w miejsce Mn zmienna własności magnetyczne związków. Zmiany te nie są systematyczne (patrz str. 91, Rys. 3.38 krzywe dla  $x = 0, 1, 1.5, 2$ ). Związek z  $x = 5$  ma zbliżone własności jak  $\text{Dy}_6\text{Fe}_6\text{Al}_6$ . Jednak domieszkowanie atomami Mn prowadzi do obniżenia temperatury krytycznej uporządkowania magnetycznego. Dalszy wzrost zawartości Mn powoduje dramatyczną zmianę własności związków.

Pomiary metodą spektroskopii Mössbauerskiej dla związków  $\text{DyMn}_{6-x}\text{Ge}_{6-x}\text{Fe}_x\text{Al}_x$  ( $1 \leq x \leq 6$ ) przeprowadzono w dwóch temperaturach 77 i 300 K. Wyniki pomiarów w 300 K są w zgodności z wynikami pomiarów magnetycznych (porównanie Rys. 3.39 b z 3.38) stwierdzające, że wszystkie związki z wyjątkiem  $x = 6$  są paramagnetykami. Zróżnicowane widma Mössbauerskie obserwuje się w temperaturze 77 K. Oprócz widm zawierających sekstet zeemanowski dla  $x = 2.5, 5$  i 6 pozostałe składają albo pojedynczą linię ( $x = 3.4$ ) lub dwie związane z rozszczepieniem kwadrupolowym ( $x = 1, 1.5$  i 2). Świadczy to o nieregularnej zmianie własności w funkcji koncentracji  $x$ .

Pomiar widm w zewnętrznym polu magnetycznym dla związków z  $x = 3$  i  $4$  sugerują występowanie klastrów oraz efektów dynamicznych.

Pracę zamyka opis wyników zależności temperaturowej oporu elektrycznego. Próbki skrajne mają zależność charakterystyczną dla metali. Dla stopów z strukturą amorficzną ( $x = 2, 1.5$ ) zależność powyższa ma charakter półprzewodnikowy. Analiza tego wyniku wskazuje na znaczącą rolę struktury w przewodnictwie elektrycznym w materiałach amorficznych.

Podsumowując, stwierdzam, że praca przynosi nowe, ciekawe wyniki odnosząc się do własności złożonego układu, w której związki mają bądź strukturę krystaliczną lub amorficzną i wpływie uporządkowania atomowego na własności magnetyczne i transportowe. Wyniki odnoszące się do tego zagadnienia uzyskał Autor dzięki zastosowaniu komplementarnych metod badawczych. Dzięki temu otrzymał szereg ważnych wyników. W mojej ocenie najważniejsze wyniki pracy to te zawarte w pierwszej części obejmujące pomiary metodami różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz dyfrakcji promieni X, przynoszące informacje o procesie krystalizacji, parametrach termodynamicznych tych procesów. Ciekawym wynikiem jest stwierdzenie dramatycznej zmiany zależności temperaturowej oporu elektrycznego dla związków o strukturze krystalicznej i amorficznej. Badania własności magnetycznych przeprowadzone przy pomocy pomiarów magnetometrycznych i spektroskopii Mössbauerowskiej przyniosły interesujące wyniki świadczące o zmianie własności magnetycznych w funkcji składu. Pełna interpretacja wyników w oparciu o dane zawarte w pracy nie jest możliwa, gdyż Autor nie dysponuje wynikami odnośnie bliskiego porządku np. EXAFS. Wyniki należy traktować jako wstępne dla układów amorficznych.

Z obowiązku recenzenta pragnę zwrócić uwagę na następujące fragmenty pracy:

str. 35 – stosowany wzór (2.3) daje tylko przybliżoną wartość poszczególnych faz. Dokładna analiza wymaga zastosowania bardziej złożonego wzoru,

str. 19 – skąd pochodzi diagram fazowy prezentowany na Rys. 1.5, brak odnośnika. Jeżeli wynika on z pracy to powinien być w podsumowaniu.

str. 59 i następna – w pracy nie podaje się sugestii odnośnie drugiego piku,

str. 79 i następne – prowadzona analiza wyników, byłoby jaśniejsze, gdyby były dołączone rysunki,

str. 98 – błędne sformułowanie sprzeczne z Rys. 3.39 „... w 300 K obserwowany sekstet ...”

str. 106 – do analizy zależności temperaturowej należało zastosować wzór Blocha-Grüneissena umożliwiający uzyskanie informacji np. o temperaturze Debye’a

Powyższe uwagi krytyczne nie wpływają na wysoką ocenę pracy tak pod względem redakcyjnym jak i merytorycznym. Praca zawiera wartościowe wyniki, które zostały otrzymane przy zastosowaniu kilku metod badawczych. Uzyskane wyniki zostały zinterpretowane w oparciu o istniejące teorie. Powyższe fakty wskazują, że Autor pracy jest dobrze przygotowany do prowadzenia zaawansowanych badań.

Biorąc pod uwagę wartość naukową uzyskanych w pracy wyników jak również sposób ich prezentacji uważam, że przedstawiona do recenzji praca doktorska p. mgr inż. Zbigniewa Śniadeckiego spełnia wszystkie warunki tak ustawowe jak i merytoryczne stawiane pracom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 14.03.2003 r. (Dz.U.Nr 65/03, poz 595) z późniejszymi zmianami (Dz. U. Nr 15/04, poz. 128).

Wnoszę o dopuszczenie p. mgr inż. Zbigniewa Śniadeckiego do publicznej obrony.

Jednocześnie proszę o wyróżnienie pracy. Do decyzji Wysokiej Rady pozostawiam formę tego wyróżnienia. Wniosek o wyróżnienie uzasadniam następująco:

1. Praca zawiera bogaty materiał doświadczalny dotyczący kompleksowych badań własności układu  $\text{DyMn}_{6-x}\text{Ge}_{6-x}\text{Fe}_x\text{Al}_x$ . Pomiary zostały przeprowadzone przy zastosowaniu szeregu komplementarnych metod badawczych.
2. Autor przeprowadził solidną analizę uzyskanych wyników, co pozwoliło na wyciągnięcie wniosków łączących własności magnetyczne z uporządkowaniem atomowym. Istotnym wynikiem jest określenie typu krystalizacji (krystalizacja polimorficzna) oraz parametrów termodynamicznych tego procesu.
3. Wyniki przedstawione w rozprawie zostały opublikowane w 5 publikacjach o zasięgu międzynarodowym takich jak: J. Phys.: Condens Matter, J. Non-Cryst. Solids, Appl. Phys. Letter, J. Alloys Comp., Acta Physica Polonica A, a więc znalazły uznanie w skali światowej.
4. Uzyskane wyniki są cennym wkładem w badania złożonych układów związków międzymetalicznych pod względem wpływu domieszek i wynikającego z tego porządku atomowego na własności magnetyczne.

prof. zw. dr hab.  Andrzej Szytuła