

Prof. Andrzej Jezierski
Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk
w Poznaniu

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Karola Załęskiego
pt. „ Cienkie warstwy stopu Heuslera Ni-Mn-Sn”**

Rozprawa doktorska mgra Karola Załęskiego została wykonana w Zakładzie Cienkich Warstw Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu pod kierunkiem prof. IFM dr hab. Janusza Dubowika. Mgr K. Załęski był uczestnikiem Studium Doktoranckiego w latach 2007-2011. Rozprawa doktorska ma charakter doświadczalno- teoretyczny. Celem rozprawy było zbadanie struktury krystalicznej, właściwości magnetycznych, wpływu nieporządku strukturalnego oraz transportu elektronowego cienkich warstw stopów NiMnSn.

Podjęty temat badawczy jest bardzo interesujący z punktu widzenia badań podstawowych i aplikacyjnych. Mimo, że stopy Heuslera badane są doświadczalnie i teoretycznie od wielu lat w wielu ośrodkach naukowych tym, także w Polsce (Kraków, Katowice, Poznań) to jednak wiele właściwości, w szczególności układów warstwowych nie zostało jeszcze zbadanych. Stąd też badania podjęte przez mgra K. Załęskiego wnoszą istotny wkład do wiedzy o układach cienkowarstwowych Ni-Mn-Sn.

Rozprawa mgra K. Załęskiego składa się z dwóch części: teoretycznej i doświadczalnej. Obliczenia teoretyczne są jednak ściśle związane z pomiarami eksperymentalnymi. Mgr K. Załęski wykonał obliczenia teoretyczne właściwości elektronowych i magnetycznych stopów Heuslera NiMnSn w oparciu o metodę EMTO. Głównym jednak zadaniem było wytworzenie i kompleksowa analiza stopów NiMnSn. W tym celu mgr K. Załęski wykorzystał bazę eksperymentalną w Zakładzie Cienkich Warstw oraz istniejącą aparaturę w IFM PAN.

Rezultaty badań zostały opublikowane w czasopismach z listy Filadelfijskiej oraz przedstawione na konferencjach. Mgr K. Załęski uczestniczył także w realizacji w projektów SPINLAB i ARTMAG.

Rozprawa doktorska zawiera pięć rozdziałów. W pierwszych trzech rozdziałach Autor omówił właściwości stopów Heuslera NiMnSn oraz zastosowane metody doświadczalne.

W pierwszej części rozdziału 4 została przedstawiona dość skrótowo metoda obliczeń teoretycznych. W cytowanej literaturze zabrakło mi publikacji prof. J. Toboły, którego prace teoretyczne wnoszą istotny wkład do wiedzy o stopach Heuslera. Trzy pierwsze rozdziały mimo dość zwięzłej formy stanowią poprawne wprowadzenie w tematykę badań rozprawy doktorskiej. Opis metody obliczeń jest także bardzo skrótowy, ale biorąc pod uwagę dominujący aspekt doświadczalny rozprawy można uznać ten fragment za poprawny.

Wyniki teoretyczne mgr K. Załęski przedstawił w rozdziale 4.2. Autor wyznaczył teoretyczną stałą sieci oraz całkowity moment magnetyczny dla stopu Ni₂MnSn w przybliżeniu LDA i GGA. Dla stopów niestechiometrycznych Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x ($x < 0.25$), w których część atomów Sn jest zastępowana przez atomy manganu wyznaczona została energia konfiguracji antyferromagnetycznej i ferromagnetycznej w funkcji x .

Dla stopu Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x w fazie martenzytycznej mgr K. Załęski wyznaczył różnicę energii całkowitej fazy tetragonalnej i kubicznej dla konfiguracji antyferromagnetycznej oraz ferromagnetycznej.

Bardzo interesującym wynikiem obliczeń jest diagram fazowy stopu Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x (rysunek 4.16). W oparciu o obliczone całki wymiany mgr K. Załęski wyznaczył temperatury przemiany magnetycznej w przybliżeniu pola średniego. Teoretyczny diagram fazowy wskazywał na współzależność przemian strukturalnych i magnetycznych.

Zabrakło mi jednak dyskusji na temat dokładności przyjętych przybliżeń. W moim przekonaniu stwierdzenie Autora „dobra zgodność obliczeń z wynikami doświadczalnymi” nie jest pełną odpowiedzią na postawiony problem.

Wyniki teoretyczne przedstawione w rozprawie doktorskiej posłużyły mgr K. Załęskiemu do interpretacji wyników doświadczalnych. Oceniając tą część rozprawy mogę stwierdzić, że Autor otrzymał wiele interesujących wyników. Trudno jednak jest ocenić dokładność wyników, ponieważ opis metody teoretycznej jest bardzo zwięzły.

Część doświadczalna rozpoczyna się od rozdziału 5. Mgr. K. Załęski wytworzył stechiometryczne warstwy w fazie austenitycznej Ni₂MnSn na podłożu MgO i Si. Dla tak otrzymanych warstw została wyznaczona struktura krystaliczna, zmierzona została zależność namagnesowania warstwy w polu do 10 kOe w zakresie od 2 K do 350 K. Wykonane zostały także pomiary oporności warstwy oraz wyznaczona została temperaturowa zależność absorpcji rezonansu ferromagnetycznego. Kompleksowe pomiary wybranych właściwości

fizycznych pokazały, że epitaksjalne warstwy na podłożu MgO posiadają lepsze właściwości magnetyczne niż polikrystaliczne warstwy osadzone na podłożu Si.

W rozprawie zostały także przedstawione rezultaty badań dla niestechiometrycznych warstw austenitycznych $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$, które krystalizowały w strukturze kubicznej typu L2₁. Dla tych warstw została wyznaczona zależność namagnesowania od temperatury oraz namagnesowanie nasycenia w temperaturze 5 K w funkcji zawartości cyny. Wyniki dla warstw $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ niestechiometrycznych wskazywały, że udział oddziaływań antyferromagnetycznych wzrastał wraz z odchyleniem od stechiometrii.

W rozdziale 5.2 mgr K. Załęski przedstawił wyniki dla warstw $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ z przemianą martenzytyczną otrzymanych na podłożu MgO. Wyznaczona zostały stałe anizotropii magnetycznej K₄ i K₂ oraz namagnesowanie nasycenia w temperaturach odpowiadających fazie martenzytycznej (10K) i fazie austenitycznej (120 K i 300 K). Wyznaczony został także efekt magnetokaloryczny, transport elektronowy oraz efekt exchange-bias.

Ostatni rozdział (5.3) został poświęcony omówieniu warstw z separacją faz. W tej części rozprawy zbadane zostały właściwości strukturalne i magnetyczne warstw NiMn o strukturze L1₀ oraz warstw $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{39}\text{Sn}_7$ i $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{11}$.

Rozprawa doktorska mgra K. Załęskiego mimo 88 stron zawiera wiele interesujących wyników. Autor zbadał kompleksowo właściwości magnetyczne i transportowe stechiometrycznych i niestechiometrycznych warstw Ni-Mn-Sn.

Jednym z istotnych osiągnięć było uzyskanie niestechiometrycznych warstw Ni-Mn-Sn wykazujących przemianę martenzytyczną oraz pokazanie jak taka przemiana wpływa na własności magnetyczne i transportowe.

W rozprawie zostało pokazane, że niestechiometryczne warstwy Ni-Mn-Sn o małej zawartości cyny są strukturalnie niestabilne i ulegają dekompozycji fazowej.

Z obliczeń teoretycznych na szczególną wyróżnienie zasługuje otrzymanie diagramu fazowego, który zawiera wartości temperatury przemiany martenzytycznej oszacowanej z różnic energii całkowitej fazy austenitycznej i martenzytycznej. Zaznaczone zostały także na tym diagramie wartości temperatury Curie fazy austenitycznej oraz temperatury Curie i Neela fazy martenzytycznej obliczone w przybliżeniu pola średniego.

Do najważniejszych rezultatów rozprawy można zaliczyć:

1. Zbadanie wpływu nieporządku chemicznego na właściwości elektronowe i magnetyczne stopów Ni_2MnSn i $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ ($0 < x < 25$). Mgr K. Załęski wykonał obliczenia teoretyczne w oparciu o metodę EMT0 w przybliżeniu LDA i GGA.

2. Oszacowanie temperatury przemiany martentycznej oraz temperatury przemian magnetycznych. Wyznaczenie diagramu fazowego określającego współzależność przemian strukturalnych i magnetycznych.
3. Kompleksowe zbadanie warstwy z przemianą martenzytyczną. (anizotropia magnetyczna, efekt magnetokaloryczny, transport elektronowy, efekt exchange-bias).
4. W celu wyjaśnienia magnetooporu ferromagnetycznej warstwy z przemianą martenzytyczną zaproponowany został model fenomenologiczny uwzględniający fluktuacje spinowe.
5. Zbadanie wpływu składu na moment magnetyczny oraz na efekt exchange-bias w epitaksjalnych warstwach krystalizujących jedynie w fazie austenitycznej. Otrzymane wyniki potwierdziły słuszność zaproponowanego modelu konfiguracji magnetycznej fazy austenitycznej stopu Ni-Mn-Sn opartego na wynikach obliczeń z pierwszych zasad.
6. W warstwach stopu Ni-Mn-Sn o małej zawartości Sn z przemianą martenzytyczną obserwowano dekompozycję fazową. Obecność ferromagnetycznej fazy Ni_2MnSn oraz antyferromagnetycznej fazy NiMn potwierdzona została na podstawie wniosków płynących z analizy wyników badań: strukturalnych, magnetycznych oraz transportu elektrycznego. Ze względu na silny wpływ przemiany metamagnetycznej antyferromagnetycznego stopu NiMn na właściwości magnetooporowe zastosowane zostało przybliżenie ośrodka efektywnego, które pozwoliło Autorowi na opis transportu elektrycznego w niejednorodnej próbce polikrystalicznej.

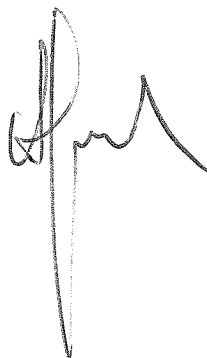
Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgra Karola Załęskiego zawiera wiele interesujących rezultatów. Na szczególne wyróżnienie zasługuje połączenie wyników eksperymentalnych z obliczeniami z pierwszych zasad. Podczas pierwszego czytania rozprawy odniosłem wrażenie jakby część obliczeniowa była ważniejsza niż eksperyment. Jednakże, po zapoznaniu się ze wszystkimi elementami rozprawy mogę docenić zarówno ogromny wysiłek eksperymentalny jak i teoretyczny. Nieczęsto spotyka się rozprawy doktorskie doświadczalne, w których przedstawione są zaawansowane obliczenia z pierwszych zasad.

Rozprawa doktorska jest napisana bardzo zwięźle. Ma to swoje dobre i złe strony. Czytając szczególnie opis wyników doświadczalnych należało czasami wracać do pierwszych rozdziałów, gdzie były informacje np. o zakresie temperatur danego urządzenia.

Na zakończenie recenzji mogę stwierdzić, że praca jest zredagowana starannie i przejrzysto (znalazłem jedynie zły odnośnik do rysunku na stronie 49, gdzie powinno być : rys. 4.12).

Wyniki przedstawione w rozprawie wnoszą wiele nowych informacji do wiedzy o układach warstwowych stopów Heuslera. Na szczególne podkreślenie zasługuje podjęcie się przez mgra K. Załęskiego obliczeń z pierwszych zasad, które umożliwiły głębszą interpretację wyników doświadczalnych. Uważam, że rozprawa doktorska zasługuje na wyróżnienie za kompleksowe zbadanie stopów Heuslera Ni-Mn-Sn.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgra Karola Załęskiego spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgra K. Załęskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, flowing letters, likely representing the name of the reviewer or the author.

Poznań, 3 czerwiec 2013 r.