

Załącznik 2 do Wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego

Autoreferat

„Termodynamiczne aspekty nieporządku strukturalnego i jego wpływ na magnetyzm wybranych stopów na bazie kobaltu”

dr inż. Zbigniew Śniadecki

Instytut Fizyki Molekularnej, Polska Akademia Nauk

Poznań, luty 2019 r.

1. Dane osobowe

Imię i nazwisko: **Zbigniew Śniadecki**

Adres korespondencyjny: Instytut Fizyki Molekularnej, Polska Akademia Nauk
ul. M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

2. Posiadane dyplomy oraz stopnie naukowe

- Stopień naukowy doktora nauk fizycznych w zakresie fizyki uzyskany 27 października 2009 roku w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu. Tytuł rozprawy doktorskiej: „Własności strukturalne, magnetyczne i transportowe amorficznych stopów i międzymetalicznych związków $\text{DyMn}_{6-x}\text{Ge}_{6-x}\text{Fe}_x\text{Al}_x$ ($0 \leq x \leq 6$)”.

Promotor: dr hab. Bogdan Idzikowski

Recenzenci: dr hab. Andrzej Szajek, prof. dr hab. Andrzej Szytuła

- Tytuł zawodowy magistra inżyniera fizyki technicznej w zakresie fizyki materiałów i nanotechnologii uzyskany 20 lipca 2004 roku na Wydziale Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej. Tytuł pracy magisterskiej: „Badanie procesów krystalizacji stopów amorficznych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej”.

Promotor: dr hab. Bogdan Idzikowski

- Studia podyplomowe – menadżer projektu badawczo-rozwojowego – Wyższa Szkoła Bankowa w Poznaniu (data ukończenia - 25 czerwca 2011 r.). Tytuł pracy dyplomowej: „Biuro ds. promocji i transferu technologii jako narzędzie rozwoju Instytutu Naukowego Polskiej Akademii Nauk”

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- od 1 stycznia 2010 roku – adiunkt w Zakładzie Stopów Magnetycznych w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu.
- od 5 sierpnia 2013 roku do 4 sierpnia 2014 roku (urlopowany w IFM PAN) – pracownik naukowy (research fellow) w Institut für Nanotechnologie, Karlsruher Institut für Technologie (INT KIT), Eggenstein-Leopoldshafen, Niemcy.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

Wskazane osiągnięcie naukowe to cykl publikacji pod tytułem:

„Termodynamiczne aspekty nieporządku strukturalnego i jego wpływ na magnetyzm wybranych stopów na bazie kobaltu”

b) Lista publikacji wchodzących w skład cyklu będącego osiągnięciem naukowym uporządkowanych według roku publikacji (* - autor korespondencyjny)

[H1] Z. Śniadecki*, J. Marcin, I. Škorvánek, N. Pierunek, B. Idzikowski, Glassy state formation and magnetic properties of Co-rich ternary RE-Co-B (RE = Y, Ho, Tb) amorphous alloys, J. Alloys Compd. **584** (2014) 477-482

IF = 2,999, MNiSW = 35, wkład: 60%

[H2] Z. Śniadecki*, The influence of transition metal on glass formability of Y-TM-B (TM = Fe, Ni) system, J. Alloys Compd. **615** (2014) S40-S44

IF = 2,999, MNiSW = 35, wkład: 100%

[H3] Z. Śniadecki*, J.W. Narojczyk, B. Idzikowski, Semi-empirical modelling of glass forming ranges in Y-Co-Si system, Acta Phys. Pol. A **126** (2014) 62-63

IF = 0,530, MNiSW = 15, wkład: 85%

[H4] Z. Śniadecki, M. Werwiński, A. Szajek, U.K. Röβler, B. Idzikowski*, Induced magnetic ordering in alloyed compounds based on Pauli paramagnet YCo₂, J. Appl. Phys. **115** (2014) 17E129

IF = 2,183, MNiSW = 30, wkład: 60%

[H5] A. Wiśniewski, R. Puźniak, Z.Śniadecki*, A. Musiał, M. Jarek, B. Idzikowski, Structural and magnetic properties of melt-spun Y_{1-x}Gd_xCo₂ (0 ≤ x ≤ 1) alloys, J. Alloys Compd. **618** (2015) 258-262

IF = 3,014, MNiSW = 35, wkład: 30%

[H6] Z. Śniadecki*, M. Kopcewicz, N. Pierunek, B. Idzikowski, Magnetic percolation and inequivalence of Fe sites in YFe_xCo_{2-x} (x = 0.03 and 1) Laves phase

compounds, Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process. **118** (2015) 1273-1277

IF = 1,444, MNiSW = 25, wkład: 65%

[H7] Z. Śniadecki*, Competitive formation of intermetallic phases in $Y_{0.7}(Nb,Ti)_{0.3}Co_2$ system: experiment and thermodynamic modeling, Mater. Lett. **182** (2016) 90-93

IF = 2,572, MNiSW = 35, wkład: 100%

[H8] Z. Śniadecki*, J. Marcin, B. Idzikowski, Critical behavior near the ferromagnetic to paramagnetic phase transition in $Y_8Co_{62}B_{30}$ amorphous alloy, Acta Phys. Pol. A **131** (2017) 967-969

IF = 0,857, MNiSW = 15, wkład: 80%

[H9] Z. Śniadecki*, A. Musiał, A.R. Kilmametov, Glass forming ability of (Hf,Cr)-Co-B alloys: computational and experimental studies, Mater. Charact. **132** (2017) 46-52

IF = 2,892, MNiSW = 40, wkład: 70%

[H10] Z. Śniadecki*, N. Pierunek, B. Idzikowski, B. Wasilewski, M. Werwiński, U.K. Röbller, Yu. Ivanisenko, Influence of structural disorder on the magnetic properties and electronic structure of YCo_2 , Phys. Rev. B **98** (2018) 094418

IF = 3,813, MNiSW = 35, wkład: 55%

Impact factor (IF) i punkty ministerialne (MNiSW) zostały podane zgodnie z rokiem publikacji. Artykułowi z roku 2018 przypisane zostały wartości z roku poprzedzającego. „Wkład” oznacza procentowy udział w pracach podczas powstawania publikacji i jest zgodny z załączonymi oświadczeniami.

Sumaryczny *impact factor* publikacji z cyklu [H1-H10]: **23,303**

Sumaryczna liczba punktów ministerialnych publikacji z cyklu [H1-H10]: **300**

Szczegółowy wykaz opublikowanych prac naukowych znajduje się w załączniku 4. Oświadczenia współautorów określające indywidualny wkład każdego z nich oraz określenie indywidualnego wkładu habilitanta w powstanie części z wyżej wymienionych publikacji znajdują się w załączniku 5. Kopie publikacji z cyklu [H1-H10] stanowią załącznik 6.

c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Cel naukowy

Głównym celem badań było określenie wpływu nieporządku strukturalnego (topologicznego i chemicznego) na właściwości magnetyczne stopów w których pierwiastkiem bazowym jest kobalt, oraz stworzenie i wykorzystanie algorytmu modelowania (na bazie półempirycznego modelu Miedemy) do określenia m.in. zdolności do zeszklenia oraz entalpii tworzenia faz dla pełnego zakresu składów wybranych stopów trójskładnikowych. Modyfikacje składu, w związku bazowym YCo_2 , były wprowadzone w celu wygenerowania nieporządku strukturalnego o różnym stopniu (od niewielkiego nieporządku chemicznego wywołanego podstawieniem atomów Fe, po stopy amorficzne nie wykazujące strukturalnego uporządkowania dalekozasięgowego). W tym samym celu wykorzystano różne metody syntezy tj. gwałtowne schładzanie z fazy ciekłej i skręcanie pod wysokim ciśnieniem, oraz porównano efekty z doniesieniami literaturowymi dla układów stabilnych i jednorodnych, nie wykazujących cech nieporządku strukturalnego.

Osiągnięcie habilitacyjne zawiera się w cyklu 10 publikacji, które można podzielić na dwa główne nurty. Pierwszą część stanowią doniesienia opisujące rezultaty obliczeń wykonanych na bazie modelu Miedemy, w których wyznaczyłem entalpie tworzenia stopów oraz ich zdolność do zeszklenia. Umożliwiły one m.in. określenie składów stopów wybranych do dalszych badań. Druga grupa wyników to opis właściwości (głównie magnetycznych) stopów wykazujących szeroko pojęty nieporządek strukturalny.

Wyodrębnić można bardziej szczegółowe cele będące odzwierciedleniem kolejnych etapów realizacji badań. W pierwszej fazie planowano określić wpływ kobaltu (w porównaniu z innymi metalami przejściowymi) oraz dodatków stopowych (m.in. B, Si, czy pierwiastki ziem rzadkich) na zdolność do tworzenia fazy amorficznej dla wybranych grup stopów. Celem było również określenie zależności zdolności do zeszklenia od składu (m.in. poprzez określenie takich wielkości jak entalpia tworzenia oraz entropia niedopasowania średnic atomowych) dla całego

zakresu składów, z uwagi na brak tak wyczerpujących danych w literaturze. Celem badań eksperymentalnych było w pierwszej kolejności zweryfikowanie wyników obliczeń wykonanych na bazie modelu Miedemy. W dalszych etapach określono właściwości fizyczne, przede wszystkim magnetyczne, układów nieuporządkowanych strukturalnie i przedyskutowano je w odniesieniu do jednorodnych i stabilnych krystalicznych analogów.

Wstęp

Stopy metaliczne będące obiektem analiz i dyskusji w niniejszym osiągnięciu naukowym wykazują dwie podstawowe cechy wpływające na ich właściwości magnetyczne i stanowiące wspólną oś podjętych przeze mnie badań. Pierwszą i najważniejszą jest obecność nieporządku strukturalnego. Druga wiąże się z rolą kobaltu jako kluczowego pierwiastka, który determinuje właściwości stopów głównie poprzez obecność elektronów $3d$ i magnetyzmu wędrownego (pasmowego). Moment magnetyczny kobaltu, tak jak innych pierwiastków $3d$, silnie zależy od jego lokalnego otoczenia. Dlatego też, wszelkiego typu zaburzenia w formie nieporządku topologicznego, czy chemicznego, powodują istotne modyfikacje stanów elektronowych na poziomie Fermiego i w jego pobliżu, co skutkuje również zmianami właściwości makroskopowych. W publikacjach wchodzących w skład osiągnięcia wyjściowym związkiem międzymetalicznym jest YCo_2 , należący do grupy faz Lavesa $C15$ o regularnej komórce elementarnej typu $MgCu_2$. Związki Y-Co z zawartością Y powyżej 33 procent atomowych są paramagnetyczne w całym zakresie temperatur. Związki o mniejszej niż 33 at.% zawartości itru są ferromagnetykami, z wartością momentu magnetycznego zmniejszającą się wraz ze wzrostem koncentracji niemagnetycznego Y [1, 2]. Zmiany te wynikają przede wszystkim ze szczególnego kształtu krzywej gęstości stanów elektronowych w pobliżu poziomu Fermiego [3, 4]. Struktura elektronowa tych związków międzymetalicznych w pobliżu poziomu Fermiego jest superpozycją wąskiego pasma $3d$ kobaltu z szerszym pasmem $4d$ itru. Rezultatem ich hybrydyzacji jest zmniejszenie gęstości stanów na poziomie Fermiego, z czego z kolei wynika osłabienie (lub wygaszenie) ferromagnetyzmu [5]. Związek YCo_2 jest paramagnetykiem Pauliego, którego podatność magnetyczna wzmocniona jest poprzez oddziaływania wymienne (ang. *exchange-enhanced Pauli paramagnet*)

i jest bliski spełnienia kryterium Stonera warunkującego wystąpienie ferromagnetyzmu. Dzięki temu stanowi on idealny układ wyjściowy do obserwacji wpływu nieporządku strukturalnego, zarówno topologicznego jak i chemicznego, na właściwości magnetyczne. Zostało już dowiedzione, że m.in. silne pola magnetyczne rzędu 70 T indukują przejście do stanu ferromagnetycznego [3]. Również w stanie amorficznym wartości momentu magnetycznego są wyższe niż dla odpowiednika o strukturze krystalicznej [1]. W układzie nieuporządkowanym zmienia się najbliższe otoczenie atomów kobaltu, powstaje więcej par Co-Co i zredukowana jest hybrydyzacja pasm oraz transfer elektronów. W rezultacie wartość momentu magnetycznego oraz temperatura Curie wzrastają w porównaniu do wartości charakteryzujących związek o strukturze krystalicznej. Stop YCo_2 w postaci amorficznej jest ferromagnetykiem posiadającym moment magnetyczny równy $1 \mu_B/Co$ [6]. Wykazano również teoretycznie i eksperymentalnie [7, 8], że powierzchnia niemagnetycznego, polikrystalicznego związku YCo_2 wykazuje ferromagnetyzm. Magnetyzm powierzchni wywołany jest prawdopodobnie poprzez zmianę liczby koordynacyjnej atomów powierzchniowych, co prowadzi ostatecznie do zwężenia pasma $3d$ i zwiększenia gęstości stanów na poziomie Fermiego [7, 8]. Inny sposób modyfikacji właściwości magnetycznych tego związku to redukcja rozmiaru polikrystalicznych ziaren poprzez rozdrabnianie mechaniczne, aż do uzyskania nanokrystalitów. Tak zsyntezowany YCo_2 jest ferromagnetyczny. Podsumowując można stwierdzić, że prace doświadczalne nad układem YCo_2 były prowadzone głównie dla próbek w stanie krystalicznym (np. [3, 6, 9, 10]), następnie skupiono się na badaniach YCo_2 o strukturze amorficznej ([1, 4, 11]), a w późniejszych latach ukazały się prace opisujące specyficzne cechy nanokrystalicznego YCo_2 uzyskanego w wyniku rozdrabniania mechanicznego [12]. W tym ostatnim przypadku doszukiwano się różnych źródeł pochodzenia momentu magnetycznego [12], lecz ostateczne konkluzje nie zostały jednoznacznie określone.

Alternatywnym sposobem wytwarzania jednofazowego stopu YCo_2 jest gwałtowne schładzanie z fazy ciekłej. Metoda ta jest bardzo pomocna w uzyskaniu związku jednofazowego, bez konieczności długotrwałej obróbki cieplnej [13]. Zmieniając szybkość chłodzenia, która w technice schładzania ciekłego stopu metodą jednego walca (ang. *melt-spinning*) jest proporcjonalna m.in. do liniowej prędkości

powierzchni miedzianego walca, możliwe staje się wytworzenie stopów nieuporządkowanych, zarówno pod względem topologicznym, jak i chemicznym. Gdy wytwarzany w ten sposób związek ma znaczną zdolność do tworzenia stanu szklistego (ang. GFA - *glass forming ability*), możliwe jest „zamrożenie” stanu amorficznego i następnie m.in. otrzymanie nanokrystalitów przez aktywację termiczną (wygrzewanie). Struktura tak uzyskanych układów jest inna niż w przypadku mechanicznego rozdrabniania, gdyż ziarna formują się poprzez krystalizację stopu amorficznego, co także może mieć wpływ na właściwości materiału. W przypadku YCo_2 , z powodu ograniczonej zdolności do zeszklenia oraz znacznej dyfuzji, niemożliwe jest uzyskanie tą metodą stopu amorficznego. Wymagane szybkości chłodzenia nie są osiągalne z wykorzystaniem istniejących urządzeń laboratoryjnych, pomijając techniki cienkowarstwowe. Bezpośrednio w procesie gwałtownego schładzania można jednak otrzymać jednofazowy stop o strukturze fazy Lavesa C15 charakteryzujący się ziarnami o nanometrowych rozmiarach. Podejście to było wielokrotnie wykorzystywane do otrzymania innych układów dwuskładnikowych, m.in. Dy-Cu [14]. Innymi metodami pozwalającymi na modyfikację właściwości magnetycznych poprzez modyfikację nanostruktury są metody dużego odkształcenia plastycznego. W zależności od składu i wyjściowej struktury możliwe jest rozdrobnienie ziaren, a w niektórych przypadkach całkowita amorfizacja [15-17]. Wykorzystanie tego typu metod pozwala na generowanie licznych defektów strukturalnych, które w przypadku m.in. YCo_2 , mogą kształtować właściwości magnetyczne. Możliwość wytworzenia układów ultradrobnokrystalicznych, w których nieporządek strukturalny obecny jest w większym (metody odkształcenia plastycznego) lub mniejszym stopniu (szybkie schładzanie z fazy ciekłej), stanowi doskonałe pole do oceny jego wpływu na magnetyzm. Aby określić jakie właściwości magnetyczne wykazuje amorficzny odpowiednik znanych faz międzymetalicznych częstokroć konieczne jest zastosowanie dodatków stopowych w celu zwiększenia zdolności do tworzenia fazy amorficznej. Jest to również cechą faz Lavesa, dla których entalpia tworzenia osiąga znacznie bardziej ujemne wartości niż dla faz amorficznych, czy roztworów stałych o tych samych składach. Możliwe jest co prawda wytworzenie układów niskowymiarowych o strukturze amorficznej, lecz wiąże się to z obecnością dodatkowego czynnika, mianowicie efektów rozmiarowych.

Aby ocenić wpływ podstawień pierwiastków na możliwość tworzenia fazy amorficznej, roztworu stałego, czy faz międzymetalicznych, wykorzystuje się metody obliczeniowe bazujące na modelu Miedemy i uwzględniające różnorodne poprawki i rozszerzenia [18-20]. Pozwalają one m.in. na wyznaczenie parametrów określających zdolność stopu do zeszklenia (oprócz entalpii tworzenia stopów, również takie wielkości jak znormalizowana entropia niedopasowania średnic atomowych, czy parametr zdolności do zeszklenia ΔP_{HS}), czy też ograniczają niedokładność obliczeń dla stopów wieloskładnikowych [21]. Zdolność do zeszklenia jest definiowana poprzez różnicę entalpii tworzenia stopu amorficznego i entalpii tworzenia faz krystalicznych (odwzorowuje to „współzawodnictwo” tych faz podczas procesu zestalania stopu). W modelu Miedemy atom jest określony jako obiekt o granicach zdefiniowanych poprzez wykreślenie komórki Wignera-Seitza. Podczas syntezy stopu atomy A są rozpuszczane w matrycy atomów B i entalpia układu zmienia się. Do opisu tego zjawiska wykorzystywane są głównie trzy wielkości: (i) objętość molowa, (ii) potencjał zdefiniowany podobnie do funkcji wyjścia elektronu i (iii) gęstość elektronów na powierzchni komórki Wignera-Seitza. Określenie zdolności do zeszklenia układów trójskładnikowych (ABC) jest możliwe poprzez ekstrapolację właściwości termodynamicznych składowych układów binarnych (AB, BC, AC). Podobnie przeprowadza się obliczenia dla układów o większej liczbie składników. Istotny w tym przypadku jest też model, który pozwala na uwzględnienie wpływu wszystkich pierwiastków już na etapie dokonywania wyjściowych obliczeń dla stopów dwuskładnikowych.

Motywacją do przeprowadzenia badań był fakt, że związek międzymetaliczny YCo₂ oraz stopy na nim bazujące były intensywnie badane przez wiele lat, lecz liczne aspekty nie zostały do tej pory poruszone, bądź też istniejące doniesienia nie pozwoliły częstokroć na wyciągnięcie jednoznacznych wniosków. Stanowią one ponadto doskonały układ do analizy wpływu nieporządku strukturalnego (defekty strukturalne w stopach o strukturze krystalicznej, wpływ powierzchni w układach nanokrystalicznych, nieporządek topologiczny i chemiczny w stopach amorficznych) na właściwości magnetyczne. Określenie wpływu nieporządku topologicznego i chemicznego może mieć charakter uniwersalny i zostać wykorzystane w analizie i projektowaniu innych układów.

Szczegółowy opis wyników przedstawionych w pracach wchodzących w skład cyklu będącego osiągnięciem naukowym

Z uwagi na swoją wyjątkową strukturę elektronową w pobliżu poziomu Fermiego (opisaną w części wstępnej) oraz wcześniejsze doniesienia literaturowe, YCo_2 zwrócił moją uwagę jako układ dający możliwość znacznych modyfikacji właściwości magnetycznych, poprzez wprowadzenie nawet niewielkich zmian w strukturze krystalicznej. Prace zostały rozpoczęte od próby wytworzenia stopu o wymienionej stechiometrii poprzez szybkie schłodzenie z fazy ciekłej przy wykorzystaniu techniki *melt-spinning*. Osiągane prędkości chłodzenia ciekłego stopu, rzędu 10^6 K/s, są jednak niewystarczające do otrzymania stopu w formie amorficznej. Jednocześnie podjąłem się obliczeń mających na celu określenie zdolność do zeszklenia trójskładnikowych stopów bazujących na YCo_2 . Celem prowadzonych obliczeń było wyznaczenie diagramów fazowych dla układów Y-(Co,Fe,Ni)-B i Y-Co-Si oraz określenie składów stopów do dalszych badań, które byłyby możliwe do wytworzenia w formie amorficznej [H1 – H3, H7]. Obliczenia z wykorzystaniem modelu Miedemy i geometrycznego posłużyły również do wyznaczenia entalpii tworzenia roztworów stałych [H1 – H3, H7], czy faz międzymetalicznych [H7]. Z uwagi na prowadzone przez naszą grupę badania mające na celu kontrolę koercji w stopach wytworzonych poprzez wygrzewanie izotermiczne amorficznych prekursorów (Hf,Cr)-Co-B, podjęto się także próby oszacowania ich zdolności do zeszklenia (praca [H9]). W 2006 roku pojawiła się praca w której Ouyang i współpracownicy zaproponowali zastosowanie modelu geometrycznego do ekstrapolacji termodynamicznych właściwości stopów dwuskładnikowych, które wyznaczone zostały według półempirycznego modelu Miedemy. Przedstawili oni obliczenia dla grupy stopów Fe-Al-RE, gdzie RE to wybrane pierwiastki ziem rzadkich [22]. Obliczyli w ten sposób entalpie tworzenia roztworów stałych oraz wybranych faz międzymetalicznych. Uzyskali dobrą zgodność z wynikami eksperymentalnymi oraz z rezultatami obliczeń wg. bardziej złożonego algorytmu zaproponowanego przez Chou [20]. W innej pracy opisali również rezultaty obliczeń entalpii tworzenia pseudobinarych stopów amorficznych (Fe,Al)-Zr [23]. Według mojej najlepszej wiedzy, pierwsze pełne obliczenia entalpii tworzenia trójskładnikowych stopów amorficznych oraz innych parametrów charakteryzujących zdolność do zeszklenia z wykorzystaniem kombinacji modeli Miedemy

i geometrycznego zostały opisane przeze mnie i współautorów dla stopów Y-Cu-Al [21]. Obliczenia zostały rozszerzone również na stopy czteroskładnikowe.

Jaka jest przewaga metody bazującej na modelu geometrycznym nad innymi algorytmami wykorzystującymi model Miedemy? Metody oszacowania właściwości termodynamicznych układów trójskładnikowych na bazie modelu Miedemy, poprzez ekstrapolację właściwości stopów dwuskładnikowych, dzielą się na symetryczne i asymetryczne [20, 24, 25]. W modelach stosowanych przez Zhanga i Jessera [26] oraz Takeuchi'ego i Inoue [27] wpływ pierwiastka C na właściwości stopu A-B nie był brany pod uwagę. Rozbieżności między wynikami eksperymentalnymi a rezultatami otrzymanymi z tego typu obliczeń były znaczne, głównie w przypadku dużych różnic właściwości fizycznych pierwiastków stopowych. Z kolei model Toopa [24] uwzględnia ten zaniewany przyczynek, ale wybór tzw. asymetrycznego składnika bazuje w nim na doświadczeniu. Model geometryczny jest również modelem asymetrycznym, ale algorytm obliczeń jest niezależny od doświadczenia i od wyboru pierwiastków [21, 22]. Należy zauważyć, że stosowana metoda pozwala na obliczenia właściwości termodynamicznych bez uwzględnienia parametrów kinetyki procesu. Uniemożliwia to wyznaczenie krytycznej prędkości chłodzenia i odniesienie wyników obliczeń do ograniczeń konkretnej techniki syntezy, w naszym przypadku metody *melt-spinning*.

Celem obliczeń opisanych w pracach [H1] i [H2] było określenie zakresu składów dla których stopy Y-(Co,Fe,Ni)-B mogą zostać zsyntezowane w formie amorficznej. Określono także wpływ poszczególnych metali przejściowych na możliwość syntezy roztworów stałych. Było to interesujące z uwagi na różną liczbę elektronów d , które mogą w znaczący sposób wpływać na przebieg procesu tworzenia stopów, jako że gęstość elektronowa odgrywa w nim kluczową rolę. Wyniki obliczeń dla stopów zawierających atomy Co są zawarte w większości w publikacji [H1], natomiast w pracy [H2] przedstawiono między innymi diagramy fazowe obrazujące zakres składów dla których stopy z Co mają niższe wartości entalpii tworzenia fazy amorficznej w porównaniu z Y-Fe-B i Y-Ni-B. W wymienionych pracach przedstawiono zależności entalpii tworzenia fazy amorficznej, roztworu stałego oraz różnicy tych dwóch wielkości, od składu. Podstawowa zależność opisuje entalpię

mieszania, obrazującą efekt rozpuszczenia jednego mola atomów A w matrycy zbudowanej z atomów B [18, 19]:

$$\Delta H^{inter}(AinB) = \frac{V_A^{2/3}}{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_{wsA}^{1/3}} + \frac{1}{n_{wsB}^{1/3}} \right)} \left\{ -P(\Delta\phi)^2 + Q(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 \right\}$$

P i Q są stałymi empirycznymi, V jest objętością molową, n_{ws} to gęstość elektronów na powierzchni komórki Wignera-Seitz'a, a ϕ to potencjał zbliżony do funkcji wyjścia elektronu. Entalpia tworzenia fazy amorficznej wyraża się z kolei wzorem:

$$\Delta H^{am} = \Delta H^{chem} + \Delta H^{topo},$$

gdzie ΔH^{chem} jest entalpią mieszania opisaną zależnością:

$$\Delta H^{chem} = c_A c_B \left(c_B^s \Delta H^{inter}(AinB) + c_A^s \Delta H^{inter}(BinA) \right),$$

gdzie c to frakcja poszczególnych składników stopu, a c_s to frakcje powierzchniowe opisujące liczbę atomów pierwiastka A lub B, która znajduje się w kontakcie z atomami drugiego pierwiastka. ΔH^{topo} to składowa topologiczna, opisująca nieporządek w stanie amorficznym.

Wyrażenie na entalpię tworzenia roztworu stałego ΔH^{ss} nie zawiera członu opisującego nieporządek topologiczny, ale zawiera człon elastyczny ΔH^{elast} związany głównie z niedopasowaniem średnic atomowych oraz człon strukturalny ΔH^{struct} , zależny od walencyjności i struktury substancji rozpuszczanej i rozpuszczalnika:

$$\Delta H^{ss} = \Delta H^{chem} + \Delta H^{elast} + \Delta H^{struct}.$$

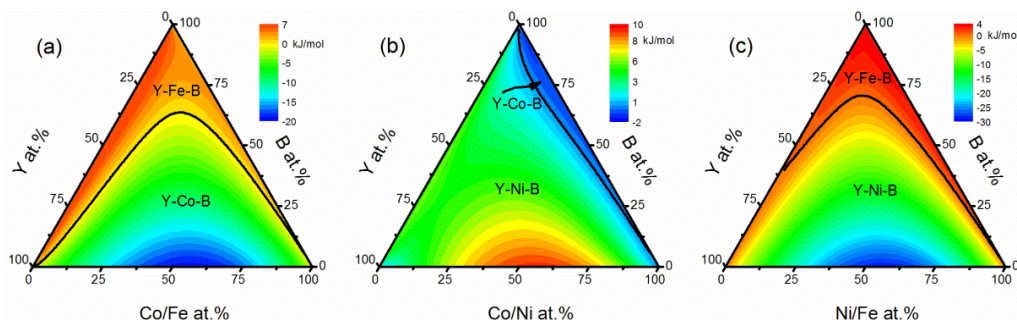
Najbardziej ujemne wartości entalpii tworzenia fazy amorficznej, świadczące o największej zdolności do zeszklenia, osiągają stopy dwuskładnikowe Y-B, a w przypadku Y-Co-B, stopy z niewielką zawartością Co. ΔH^{am} osiąga we wszystkich przypadkach wartości poniżej -40 kJ/mol. Dodatki stopowe (obecność atomów trzeciego pierwiastka w stopie) powinny promować tworzenie fazy amorficznej, ale entalpia mieszania Y i B jest tak duża ($\Delta H^{inter}(Y \text{ w } B) = -332$ kJ/mol i $\Delta H^{inter}(B \text{ w } Y) = -170$ kJ/mol), że w przypadku układów z Ni i Fe przeważa nad zyskiem z obecności atomów metalu przejściowego i efektu wynikającego z niedopasowania średnic atomowych. Nie obserwuje się jakościowych różnic w zależnościach ΔH^{am} między stopami z podstawieniami różnych metali przejściowych i zakresy składów o najwyższej i najniższej zdolności do zeszklenia

pokrywają się. Ilościowo różnią się jednak dość znacznie, np. ΔH^{am} dla stopów o stechiometrii $Y_{33}TM_{33}B_{34}$ wynosi odpowiednio -31,4 kJ/mol, -43,4 kJ/mol i -38,8 kJ/mol dla $TM = Fe, Ni$ i Co . Różnice stają się jeszcze bardziej wyraźne dla składów zbliżonych do $Y_{50}TM_{50}$ z uwagi na znaczne różnice w entalpii mieszania Y i poszczególnych metali przejściowych. W przypadku stopów z Fe wzrost zawartości B powoduje jednakową poprawę zdolności do zeszklenia niezależnie od zawartości Fe i Y . Z kolei dla stopów z Co i Ni bardziej ujemne wartości wykazują stopy o zbliżonej zawartości metalu przejściowego i itru. Entalpię tworzenia roztworu stałego obliczono w celu porównania z wartościami entalpii tworzenia fazy amorficznej, z uwagi na współzawodnictwo tych faz w trakcie procesu zestalania. Najniższe wartości ΔH^{ss} mają stopy dwuskładnikowe $TM-B$. Dodatek itru powoduje wzrost entalpii tworzenia roztworu stałego i powyżej około 60 at.% tego pierwiastka ΔH^{ss} przyjmuje dodatnie wartości dla większości składów. Tworzenie fazy amorficznej kosztem roztworu stałego jest promowane poprzez obecność atomów Y z uwagi na wzrastające niedopasowanie średnic atomowych w stopie ($r_Y = 0,181$ nm, $r_{TM} = 0,125 - 0,128$ nm, $r_B = 0,097$ nm) [28]. Tendencja ta jest potwierdzona poprzez różnicę entalpii tworzenia obu rodzajów faz, czyli ΔH^{am-ss} . Stopy z największą zdolnością do zeszklenia zawierają znaczne ilości Y w przypadku podstawień wszystkich analizowanych metali przejściowych. Dla układów z Fe i Ni energetycznie preferowane są stopy dwuskładnikowe, a dla Co trójskładnikowe, co jest rezultatem zbieżnym z zależnościami ΔH^{am} .

Podsumowując analizę wyników obliczeń entalpii tworzenia stopów $Y-TM-B$ można wysnuć główne wnioski: (i) Y zdecydowanie poprawia zdolność do zeszklenia w przypadku stopów bazujących na każdym z analizowanych metali przejściowych, (ii) podstawienie Ni powoduje obniżenie entalpii tworzenia fazy amorficznej dla większości stopów w porównaniu ze stopami na bazie Co i Fe , (iii) dla stopu wyjściowego wybranego do dalszych badań, czyli $Y_8Co_{62}B_{30}$, entalpia tworzenia fazy amorficznej jest bardzo zbliżona dla wszystkich analizowanych podstawień metalu przejściowego (linia ciągła rozdzielająca regiony o niższej entalpii dla różnych podstawień TM na Rys. 1).

Krytyczna wartość znormalizowanej entropii niedopasowania średnic atomowych, poniżej której prawdopodobieństwo tworzenia fazy amorficznej jest

znikome, wynosi $S_{\sigma}/k_B = 0.1$ [27]. Większa wartość, to większe prawdopodobieństwo zeszklenia. To kryterium jest spełnione dla większości składów i dla wszystkich podstawień metalu przejściowego.



Rys. 1. Zależności ΔH^{am} od składu obrazujące różnice wartości entalpii tworzenia fazy amorficznej stopów z Co, Ni i Fe, tj.: (a) $\Delta H^{am}(Y-Co-B) - \Delta H^{am}(Y-Fe-B)$, (b) $\Delta H^{am}(Y-Co-B) - \Delta H^{am}(Y-Ni-B)$, (c) $\Delta H^{am}(Y-Ni-B) - \Delta H^{am}(Y-Fe-B)$. Obszary o niższej wartości ΔH^{am} są oznaczone odpowiednimi formułami chemicznymi a czarna linia oznacza w każdym przypadku składy o jednakowych wartościach ΔH^{am} dla obydwu porównywanych układów.

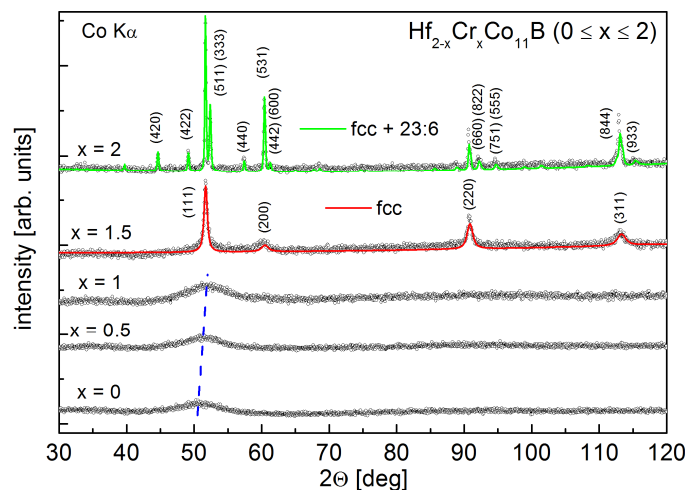
Wartości entropii są zbliżone do siebie z uwagi na bardzo podobne promienie atomowe Fe, Ni i Co, a przy takim samym upakowaniu, jest to jedyna wielkość, która wpływa na wartość znormalizowanej entropii. Wyniki w dużej mierze pokrywają się z rezultatami obliczeń ΔH^{am} i ΔH^{am-ss} , co jest uzasadnione dużą różnicą średnic atomowych Y, B i metalu przejściowego w każdym z tych przypadków. Znaczne różnice promieni atomowych oraz silnie ujemne wartości entalpii mieszania promują gęste upakowanie atomów i wzrost gęstości fazy przechłodzonej, co z kolei ogranicza proces dyfuzji i krystalizację. Do przeprowadzenia porównań wykorzystano także parametr ΔP_{HS} opisujący zdolność do zeszklenia i będący iloczynem znormalizowanej entropii niedopasowania średnic atomowych oraz entalpii chemicznej, która jest podstawową składową entalpii zarówno dla fazy amorficznej, jak i dla roztworu stałego. Jak można się było spodziewać, wyniki odzwierciedlają wnioski wysunięte na podstawie zależności ΔH^{am} , ΔH^{am-ss} oraz S_{σ}/k_B od składu.

Dopełnieniem wyników opisanych w pracach [H1] i [H2] są wyniki dla grupy stopów Y-Co-Si przedstawione w publikacji [H3]. Wzięto w niej pod uwagę podstawienie krzemu (zamiast boru), jako pierwiastka mającego poprawić zdolność do zeszklenia stopów Y-Co. Najniższe wartości ΔH^{am} osiągają stopy Y-Si z minimum przekraczającym -58 kJ/mol dla $Y_{45}Si_{55}$. Silnie ujemne wartości entalpii są zbieżne

z wynikami otrzymanymi dla stopów z B, a ich źródłem są entalpie mieszania Y w Si i Si w Y osiągające odpowiednio -318 i -216 kJ/mol. Zależność ΔH^{ss} od składu różni się od tych wyznaczonych dla stopów Y-TM-B, a minimalna wartość entalpii została osiągnięta dla stopów dwuskładnikowych Y-Si. Poza tym wyniki są jakościowo zgodne z rezultatami obliczeń dla układów z borem, lecz otrzymane wartości wskazują jednoznacznie, że krzem w większości przypadków (również dla stechiometrii stopu wybranego do syntezy) nie zapewnia tak znacznej zdolności do zeszklenia jak bor. Wybór stopu do syntezy został poparty również obliczeniami entalpii tworzenia faz międzymetalicznych. Wybrano stechiometrię w pobliżu której na diagramie fazowym nie są obecne fazy międzymetaliczne, z uwagi na ich wartości entalpii tworzenia, zwykle niższe w porównaniu z fazą amorficzną, czy roztworem stałym. Porównanie wyników obliczeń i eksperymentu dla wybranych związków międzymetalicznych, w tym YCo₂, jest opisane w pracy [H7] i zostanie omówione w dalszej kolejności.

Motywacją do dalszych obliczeń entalpii tworzenia stopów z Co i B, stało się również odkrycie twardych magnetycznie stopów Hf₂Co₁₁B [29, 30]. Przeprowadzono analizę właściwości stopów (Hf,Cr)-Co-B, z uwagi na możliwość zwiększenia anizotropii magnetycznej stopu z magnetycznie twardą fazą 2:11 poprzez podstawienie atomów Cr w miejsce Hf i dalszą optymalizację struktury, między innymi poprzez wygrzewanie amorficznych prekursorów [H9]. W tym celu konieczne było określenie zdolności do zeszklenia stopów Hf-Co-B z różnymi podstawieniami atomów Cr. W publikacji zaprezentowano wyniki obliczeń ΔH^{am} , ΔH^{ss} , ΔH^{am-ss} , S_{σ}/k_B oraz ΔP_{HS} dla układów Hf-Co-B oraz Cr-Co-B, a także dla wybranych stopów czteroskładnikowych, jednocześnie konfrontując wyciągnięte wnioski z wynikami eksperymentalnymi. Entalpie formowania fazy amorficznej są znacznie bardziej ujemne dla stopów Hf-Co-B. Różnice są szczególnie duże dla dwuskładnikowych stopów Hf-B i Cr-B, gdzie ΔH^{am} osiąga najniższe wartości -66,9 kJ/mol i -32,6 kJ/mol odpowiednio dla Hf₄₃B₅₇ i Cr₄₇B₅₃. Wyniki te są zgodne z rezultatami otrzymanymi dla stopów Y-(Co, Fe, Ni)-B, gdzie ΔH^{am} była najniższa dla Y-B. Entalpia tworzenia amorficznego stopu Hf₂Co₁₁B, mającego być prekursorem dla nanokrystalicznych materiałów magnetycznie twardych, jest równa -20,6 kJ/mol. Dla Cr₂Co₁₁B $\Delta H^{am} = -0,5$ kJ/mol, co sugeruje bardzo małe prawdopodobieństwo tworzenia fazy

amorficznej. Ta znaczna zmiana właściwości wiąże się z różnicą entalpii mieszania Hf-Co i Cr-Co ($\Delta H^{\text{inter}}(\text{Hf w Co}) = -168 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^{\text{inter}}(\text{Co w Hf}) = -119 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^{\text{inter}}(\text{Cr w Co}) = -18 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^{\text{inter}}(\text{Co w Cr}) = -18 \text{ kJ/mol}$). Entalpie tworzenia roztworu stałego są niemal identyczne w przypadku podstawień Hf i Cr, dlatego też $\Delta H^{\text{am-ss}}$ odzwierciedla wyniki obliczeń entalpii tworzenia stopów amorficznych. Co jednak bardzo istotne $\Delta H^{\text{am-ss}}$ zmienia znak z ujemnego na dodatni przy rosnącej zawartości chromu w stopie. W przypadku analizowanych stopów czteroskładnikowych ma to miejsce dla $\text{Hf}_{0,5}\text{Cr}_{1,5}\text{Co}_{11}\text{B}$, gdzie $\Delta H^{\text{am-ss}} = 2,8 \text{ kJ/mol}$. Dla stopu z równą zawartością Cr i Hf $\Delta H^{\text{am-ss}}$ jest ujemna i wynosi $-0,3 \text{ kJ/mol}$ (entalpia tworzenia stopu amorficznego i roztworu stałego są w tym przypadku porównywalne), a dla granicznego składu $\text{Cr}_2\text{Co}_{11}\text{B}$ osiąga $8,1 \text{ kJ/mol}$, wskazując że preferowane jest tworzenie roztworu stałego. Pozostałe wyniki są zbieżne z dotychczas opisanymi, jako że S_{σ}/k_B maleje, a ΔP_{HS} rośnie wraz ze wzrostem zawartości Cr. Znajduje to również potwierdzenie w eksperymencie. Próbki $\text{Hf}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Co}_{11}\text{B}$ ($x = 0, 0,5, 1, 1,5, 2$) zostały wytworzone poprzez szybkie schładzanie stopu z fazy ciekłej z zachowaniem identycznych warunków syntezy. Dla stopów z zawartością chromu $x = 0, 0,5$ i 1 obserwuje się typowe dla materiałów amorficznych halo (Rys. 2).



Rys. 2. Dyfraktogramy stopów $\text{Hf}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Co}_{11}\text{B}$ ($x = 0, 0,5, 1, 1,5, 2$) w stanie po wytworzeniu. Symbole to punkty eksperymentalne, a czerwona i zielona linia to krzywe dopasowania. Indeksy Millera fazy fcc przedstawiono dla próbek $x = 1,5$, a fazy 23:6 dla $x = 2$.

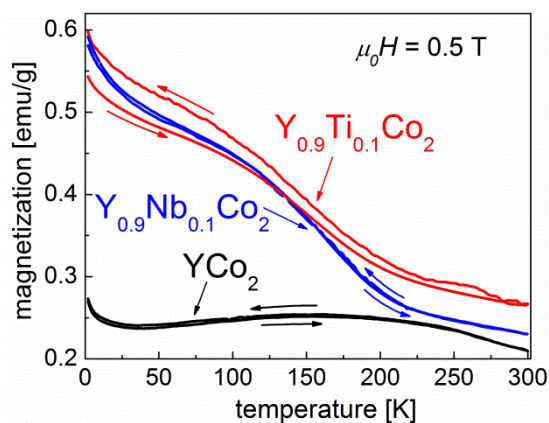
Dalsze podstawianie atomów chromu za hafn prowadzi w efekcie do ograniczenia zdolności do zeszklenia i krystalizacji fazy *fcc*-Co (grupa przestrzenna *Fm-3m*)

podczas syntezy. Jest to zgodne z rezultatami obliczeń w których entalpia formowania roztworu stałego staje się bardziej ujemna od entalpii tworzenia fazy amorficznej właśnie dla $x = 1,5$. Parametr sieciowy *fcc*-Co równy jest $3,554 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Jest to wartość raportowana w literaturze dla jednorodnej fazy z Co [31], co sugeruje, że chrom nie wbudowuje się w komórkę elementarną. Dla maksymalnej zawartości Cr, w stopie krystalizuje faza *fcc*-(Co,Cr) o parametrze sieciowym $a = 3,556 \pm 0,001 \text{ \AA}$ oraz faza 23:6 (typu Cr_{23}C_6 , grupa przestrzenna *Fm-3m*) o parametrze sieciowym $a = 10,534 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Poprzez wykorzystanie nierównowagowego procesu wytwarzania powstała faza *fcc*, która jest stabilna również w bogatych w Co stopach Co-Cr [32]. Często również dodatki stopowe stanowią czynnik stabilizujący fazę regularną [33]. Opisane przemiany strukturalne następujące wraz z podstawieniem Cr w miejsce Hf zostały również potwierdzone pośrednio poprzez pomiary gęstości. Wykorzystano nową metodę pomiaru gęstości próbek o małej objętości, bazującą na prawie Archimedesesa, lecz wykorzystującą mikroskop konfokalny [34]. Dla próbki $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$ gęstość jest najwyższa, co uzasadnione jest mniejszą gęstością Cr. Przy podstawianiu Cr gęstość maleje liniowo, aż do składu dla którego obserwowane jest pojawienie się fazy krystalicznej. Obecność fazy *fcc* powoduje znaczny wzrost gęstości próbki w porównaniu z ekstrapolowaną wartością spodziewaną dla próbki amorficznej o tym samym składzie. Wyniki otrzymane na bazie obliczeń z modelu Miedemy i geometrycznego są również zgodne z wnioskami wysnutymi na bazie pomiarów kalorymetrycznych. Zdolność do zeszklenia jest często proporcjonalna do stabilności termicznej stopów amorficznych. W analizowanym przypadku zdolność do zeszklenia zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości Hf i trend ten jest również zachowany dla zmian temperatury krystalizacji, która jest jedną z wielkości mogących opisywać stabilność termiczną struktury. Temperatura krystalizacji maleje z 594°C dla $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$ do 504°C dla stopu $\text{HfCrCo}_{11}\text{B}$. Podsumowując, w pracy [H9] pokazano, że stosowane metody pozwalają nie tylko na względne oszacowanie zdolności do zeszklenia stopów z danej rodziny, ale mogą być też zbieżne z rezultatami syntezy stopów szybkochłodzonych, mimo nie uwzględniania kinetyki procesu. Pokazano też, że nie ma możliwości otrzymania stopów amorficznych $\text{Cr}_2\text{Co}_{11}\text{B}$ poprzez szybkie schładzanie, przez co nie jest możliwe zastosowanie tej samej drogi syntezy materiałów nanokrystalicznych jak w przypadku stopu $\text{Hf}_2\text{Co}_{11}\text{B}$.

Model Miedemy został wykorzystany również do obliczeń entalpii tworzenia faz międzymetalicznych $Y_{1-x}(Nb,Ti)_xCo_2$ ($x = 0, 0,1$ i $0,3$) [H7]. Otrzymane wyniki są skorelowane z bazującą na rezultatach dyfrakcji rentgenowskiej analizą składu fazowego stopów wytworzonych poprzez gwałtowne schładzanie z fazy ciekłej. Stopy YCo_2 , $Y_{0,9}Nb_{0,1}Co_2$, $Y_{0,9}Ti_{0,1}Co_2$ są jednofazowe (prócz niewielkiej domieszki fazy $NbCo_2$ w stopie zawierającym niob) i krystalizują w strukturze typu $MgCu_2$ o grupie przestrzennej $Fm-3m$. Parametr sieciowy jest równy $7,223 \text{ \AA}$ dla YCo_2 i maleje po podstawieniu Nb i Ti w miejsce Y, co sugeruje, że atomy te wbudowują się w komórkę elementarną YCo_2 . Dokładniejsza analiza fazowa dla trzech wymienionych stopów została przedstawiona w pracy [H4]. Dla większej zawartości Nb, czyli dla $Y_{0,7}Nb_{0,3}Co_2$, produkty krystalizacji powstałe podczas gwałtownego zestalenia stopu to dwie fazy typu $MgCu_2$. Pierwsza z nich to faza YCo_2 o parametrze sieciowym identycznym jak dla wyjściowego stopu, czyli $7,223 \text{ \AA}$. Kolejna to $NbCo_2$ o parametrze sieciowym równym $6,782 \text{ \AA}$, który jest zgodny z wartościami przedstawionymi w literaturze [35]. Dwie wymienione fazy wzrastają jednocześnie. Jest to uzasadnione obliczonymi wartościami entalpii tworzenia. Entalpia tworzenia związku międzymetalicznego YCo_2 jest równa $31,8 \text{ kJ/mol}$ i jest niemal identyczna jak entalpia tworzenia $NbCo_2$, wynosząca $33,3 \text{ kJ/mol}$. Zbliżona wartość entalpii dla $Y_{0,9}Nb_{0,1}Co_2$ sugeruje, że możliwa jest również krystalizacja tej fazy. Nie zostało to jednak zaobserwowane eksperymentalnie. Krystalizacja faz o większej zawartości Nb jest mniej prawdopodobna, z uwagi na wyższą wartość entalpii tworzenia. Frakcja objętościowa YCo_2 i $NbCo_2$ jest równa odpowiednio 66% i 34% . W stopie $Y_{0,7}Ti_{0,3}Co_2$ krystalizują z kolei trzy fazy o różnym udziale Y i Ti, co może być spowodowane zbliżonymi wartościami entalpii tworzenia. Entalpia tworzenia rośnie w przypadku wzrostu zawartości Ti w znacznie mniejszym stopniu niż miało to miejsce dla układów z Nb. Obliczone wartości ΔH^{am} i ΔH^{ss} są znacznie wyższe niż entalpia tworzenia poszczególnych faz międzymetalicznych, co jest zgodne z rezultatami syntezy stopów.

Drugi zbiór rezultatów składających się na dorobek wskazany jako osiągnięcie habilitacyjne, to wyniki dotyczące analizy właściwości fizycznych stopów na bazie Co, zsyntezowanych m.in. dzięki wykorzystaniu wniosków wyciągniętych z opisanych wcześniej obliczeń półempirycznych. Główny nacisk położono na opis

ich magnetyzmu. Praca [H4] przedstawia właściwości paramagnetyka Pauliego YCo_2 , który został zmodyfikowany zarówno poprzez podstawienie Nb i Ti w miejsce Y oraz poprzez gwałtowne schłodzenie z fazy ciekłej metodą *melt-spinning*. W przypadku jednorodnego związku międzymetalicznego, YCo_2 jest paramagnetykiem Pauliego, którego podatność jest wzmocniona poprzez oddziaływania wymienne i układ ten jest na granicy ferrimagnetyzmu. W pracach z cyklu stosowany jest termin ferrimagnetyzm, z uwagi na moment magnetyczny indukowany na atomach Y, który ma przeciwny zwrot do momentu Co. Spodziewano się, że podstawienia chemiczne, bądź też pojawienie się nieporządku topologicznego, wywołają znaczące zmiany w strukturze elektronowej i poprzez zwiększenie gęstości elektronowej w pobliżu poziomu Fermiego, spowodują pojawienie się ferrimagnetyzmu, bądź uporządkowania typu szkła spinowego. Pomiary dyfrakcyjne świadczą o jednofazowości wytworzonych próbek (faza Lavesa C15, struktura typu MgCu_2), z wyjątkiem niewielkiej domieszki fazy NbCo_2 w stopie $\text{Y}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{Co}_2$. Typowe dla jednorodnego związku YCo_2 jest maksimum na temperaturowej zależności podatności magnetycznej [9]. Takie maksimum jest również obserwowane dla próbki poddanej szybkiemu schłodzeniu, a także dla stopów z podstawieniami Nb i Ti (Rys. 3).



Rys. 3. Temperaturowe zależności namagnesowania stopów $\text{Y}_{1-x}(\text{Ti,Nb})_x\text{Co}_2$ ($x = 0, 0,1$).

Dodatkowo jednak, na temperaturowych zależnościach namagnesowania, pojawia się maksimum poniżej 25 K. Źródłem anomalii może być obecność fazy Lavesa o większej stałej sieciowej ($\sim 7.96 \text{ \AA}$), która według obliczeń *ab initio* powinna wykazywać uporządkowanie magnetyczne, bądź wygenerowany nieporządek strukturalny. Obecność luk i wakansów może mieć podobny wpływ na właściwości magnetyczne jak brak najbliższych sąsiadów kobaltu w przypadku próbek

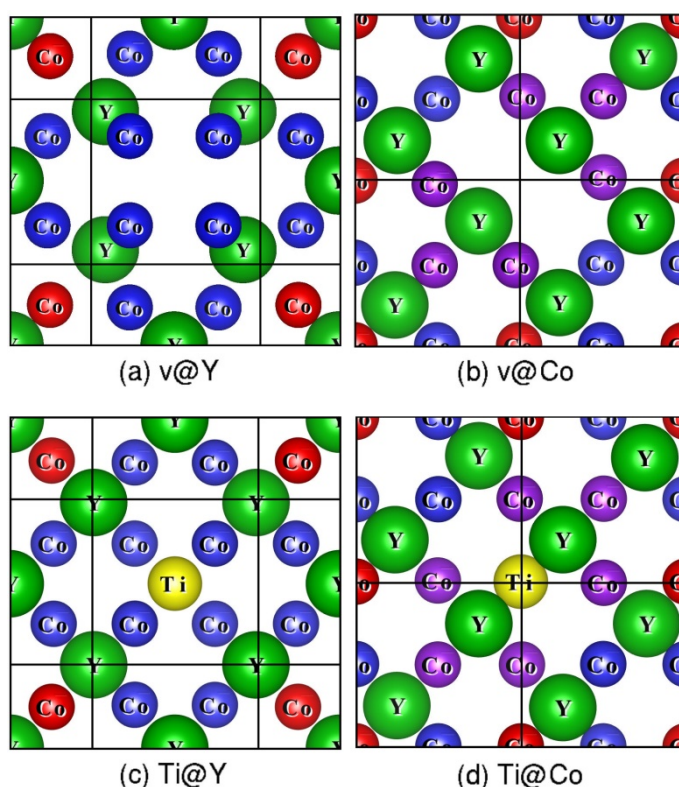
cienkowarstwowych [7, 8]. Wartości namagnesowania dla stopów z podstawieniami Nb i Ti są wyższe niż dla YCo_2 , co może sugerować obecność dodatkowej fazy, bądź wpływ niejednorodności. Krzywe histerezy magnetycznej dla próbek z Nb i Ti również różnią się od krzywej $M(H)$ wyjściowej próbki i wykazują poniżej 120 K dwufazowy charakter, związany z obecnością niesprzężonych faz o różnej anizotropii magnetycznej. Krzywe są zbieżne z wynikami otrzymanymi dla nanokrystalicznych próbek otrzymanych poprzez mechaniczne rozdrabnianie [12]. Dodatkowe wnioski można wyciągnąć na bazie przeprowadzonych obliczeń z pierwszych zasad. Dla paramagnetyka przyjęto w obliczeniach niemagnetyczne rozwiązanie. Porównanie energii stanu niemagnetycznego i ferromagnetycznego potwierdza większą stabilność tego pierwszego, a różnica wynosi 2,2 meV/f.u. dla YCo_2 . Dla stopu z Nb również bardziej stabilny jest stan niemagnetyczny (o 5,5 meV/f.u.), co sugeruje, że za efekty obserwowane w eksperymencie (wzrost namagnesowania ze spadkiem temperatury oraz pętle histerezy charakterystyczne dla materiału ferri/ferromagnetycznego) nie jest odpowiedzialny nieporządek chemiczny związany z podstawieniem niobu w komórce elementarnej fazy YCo_2 . Z kolei dla stopu z Ti obserwuje się przeciwną zależność. Stan magnetyczny jest bardziej stabilny od niemagnetycznego, a różnica energii wynosi 47 meV/f.u. Obliczony moment magnetyczny jest równy 1,1, -0,3 i -0,9 μ_B odpowiednio na atom Co, Y i Ti. W pracy zawarto również sugestię, że oddziaływania magnetyczne mogą być wzmocnione przez obecność luk i wakansów, co zostało potwierdzone wynikami wstępnych obliczeń, rozszerzonych w pracy [H10]. Oszacowane zostały również wartości entalpii tworzenia, lecz nie brano pod uwagę zmian objętości komórek Wignera-Seitza w procesie transferu elektronów. Wartości wyznaczone z uwzględnieniem m.in. tego efektu zostały przedstawione w opisywanej już publikacji [H7].

Publikacja [H10] jest rozszerzeniem pracy [H4] i stanowi główną pracę cyklu opisującą właściwości w różnym stopniu nieuporządkowanego strukturalnie stopu YCo_2 . Nieporządek został wstępnie wygenerowany poprzez wykorzystanie metody szybkiego schłodzenia z fazy ciekłej. Dalsze zmiany w skali nano/mikrometrowej zostały uzyskane poprzez wykorzystanie techniki skręcania pod wysokim ciśnieniem - jednej z technik powodujących znaczne odkształcenia plastyczne materiału. Obliczenia *ab initio* miały na celu wyjaśnienie wpływu nieporządku chemicznego

i topologicznego na magnetyzm badanego związku. W pracy [H4] jako jedną z możliwych przyczyn obecności fazy uporządkowanej magnetycznie podawano występowanie niewielkich ilości fazy Lavesa C15 o zwiększonym parametrze sieciowym. Dokładniejsza analiza dyfraktogramów próbki szybkochłodzonej, wykonanych z wykorzystaniem promieniowania o innej długości fali (w tym przypadku Cu K_{α}), prowadzi do odmiennych wniosków. Sugeruje się, że w próbce występują lokalnie klastry, które można opisać jako naprzemiennie występujące komórki YCo_2 (typu $MgCu_2$) oraz YCo_5 (typu $CaCu_5$) w stosunku 2:1, co daje rozkład atomów podobny jak w komórce romboedrycznej fazy YCo_3 . W literaturze również istnieją doniesienia o obecności klastrów z większą zawartością Co w związkach Y-Co [36]. Wniosek ten jest zgodny z obserwowanym w niskich temperaturach uporządkowaniem typu szkła spinowego, które może być wywołane obecnością niejednorodności strukturalnych i chemiczną segregacją (prace [H4] oraz [H5]). Dyfraktogramy stopów po odkształceniu plastycznym wskazują na obecność głównej fazy tj. struktury regularnej typu $MgCu_2$. Niewielki wzrost parametru sieciowego z 7,223 Å do 7,234 Å i 7,243 Å, odpowiednio dla próbek poddanych skręcaniu pod ciśnieniem 4 i 6 GPa, jest wywołany obecnością naprężeń. Poszerzenie pików dyfrakcyjnych w próbkach odkształconych plastycznie zostało powiązane ze wzrostem naprężeń oraz ze zmniejszeniem rozmiaru kryształitów. W celu separacji wpływu obydwu wymienionych przyczynków zastosowano metodę Williamsona-Halla, która bazuje na fakcie, że kąt odbłyску θ zmienia się z rozmiarem kryształitów zgodnie z zależnością $1/\cos\theta$, a naprężenia są proporcjonalne do $\tan\theta$. Rozmiar kryształitów zmniejszył się po skręcaniu pod wysokim ciśnieniem ze 129 ± 20 nm do odpowiednio 32 ± 23 nm i 25 ± 21 nm dla ciśnienia 4 i 6 GPa. Jednocześnie zaobserwowano znaczny wzrost naprężeń. Obecność fazy amorficznej, mogącej mieć znaczny wpływ na właściwości magnetyczne (moment magnetyczny równy $1 \mu_B/Co$), została zanegowana dzięki pomiarom kalorymetrycznym, gdzie nie zaobserwowano żadnych nieodwracalnych przemian mogących świadczyć o zachodzącym procesie krystalizacji. Wcześniejsze prace [H4] i [H5] wskazują, że nieporządek strukturalny może spowodować zmianę właściwości magnetycznych paramagnetyka Pauliego i powstanie regionów wykazujących uporządkowanie typu szkła spinowego. Biorąc pod uwagę zmiany obserwowane na dyfraktogramach rentgenowskich dla

odkształconych próbek, wskazujące na obecność nieporządku topologicznego oraz wzrastający udział powierzchni krystalitów, spodziewano się wystąpienia uporządkowania ferrimagnetycznego. Taki też wniosek wynika z przeprowadzonych pomiarów magnetycznych. Wartości namagnesowania próbek po odkształceniu plastycznym są w temperaturze 2 K o rząd wielkości wyższe niż dla próbki YCo_2 bezpośrednio po syntezie, mimo że wykazuje ona uporządkowanie magnetyczne w niskich temperaturach, które szerzej jest analizowane w pracy [H5] (zostanie omówiona w dalszej części opisu). Zależności temperaturowe namagnesowania próbek poddanych skręcaniu pod wysokim ciśnieniem są charakterystyczne dla ferro/ferrimagnetyka. Kształt pętli histerezy magnetycznej wskazuje, że oprócz wkładu ferrimagnetycznego, obecna jest w próbkach również frakcja objętościowa wykazująca właściwości paramagnetyczne bądź superparamagnetyczne. Zależności namagnesowania od temperatury i pola magnetycznego są zbliżone do krzywych przedstawionych w literaturze dla próbek rozdrabnianych mechanicznie. [12]. Wartość momentu magnetycznego w temperaturze 2 K osiąga $0,1 \mu_B/\text{Co}$ i $0,25 \mu_B/\text{Co}$ dla próbek skręcanych pod ciśnieniem odpowiednio 4 i 6 GPa. Można z tego wyciągnąć wniosek, że jest to efekt objętościowy, jako że udział powierzchni jest kilka rzędów wielkości mniejszy [12, 37]. Wpływ obcych faz magnetycznych nie jest obserwowany, a wyniki są jakościowo zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi. Wyniki eksperymentalne sugerują, że wzrost momentu magnetycznego próbek poddanych odkształceniu plastycznemu jest spowodowany głównie obecnością nieporządku strukturalnego, co zostało potwierdzone również poprzez obliczenia *ab initio*. Określone zostały stany podstawowe dla struktur z defektami punktowymi w postaci wakansów w pozycjach Y i Co oraz, w nawiązaniu do wyników pracy [H4], w postaci podstawień Nb i Ti w pozycjach Y i Co (Rys. 4.). Brak atomu Y stabilizuje magnetyczny stan podstawowy. W przypadku wakansu występującego w pozycji Co zmiany w strukturze (po jej zrelaksowaniu) są dużo mniejsze i główny wpływ na właściwości magnetyczne ma redukcja liczby najbliższych sąsiadów Co-Co. W tym przypadku stan magnetyczny jest również bardziej stabilny od niemagnetycznego, lecz spinowe momenty magnetyczne na atomach Co są mniejsze niż w przypadku wakansu w miejscu atomu Y. Stan ferrimagnetyczny jest także bardziej stabilny w przypadku wszystkich rozpatrywanych

podstawień Nb i Ti. Większą różnicę energii między stanem magnetycznym a niemagnetycznym wykazują układy z podstawieniem Nb. Wyindukowane momenty magnetyczne na atomach Nb i Ti są sprzężone antyrównoległe z momentami Co, a ich wartości przewyższają moment magnetyczny zlokalizowany na Y, w przypadku ich podstawienia za ten pierwiastek.



Rys. 4. Schematy lokalizacji defektów w strukturze YCo_2 : (a) wakans w pozycji Y, (b) wakans w pozycji Co, (c) atom Ti w pozycji Y, (d) atom Ti w pozycji Co. Dla podstawień Nb struktura jest tożsama z rysunkami (c) i (d).

Szeroko zdefiniowany nieporządek strukturalny, czyli obecność granic ziaren, wakansów, czy nieporządku chemicznego, wpływa w znaczący sposób na właściwości stopu YCo_2 , indukując moment magnetyczny na atomach Co, co również prowadzi do powstania sprzężonego antyferromagnetycznie momentu magnetycznego na Y i atomach podstawieniowych. Stany podstawowe wyznaczone z pierwszych zasad są jakościowo zgodne z eksperymentem dla wszystkich rozpatrywanych przypadków.

W publikacji [H5] analiza właściwości magnetycznych szybkochłodzonej próbki YCo_2 została rozszerzona o pomiary zmiennoprądowe w celu określenia źródła efektów zaobserwowanych w niskich temperaturach i przedstawionych w publikacji [H4]. Dodatkowo przeprowadzono badania stopów $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ ($0 < x \leq 1$), których

celem było określenie wpływu podstawienia magnetycznego pierwiastka ziem rzadkich na właściwości magnetyczne. Podstawienie atomów Gd o większym promieniu jonowym powoduje niewielki wzrost wartości parametru sieciowego, lecz struktura pozostaje w całym zakresie niezmienną. Temperaturowe zależności rzeczywistej i urojonej składowej podatności magnetycznej wykazują dla próbki YCo_2 obecność maksimum w okolicy 10 K. Położenie pików jest zależne od częstotliwości. Obserwowane zależności wskazują na współistnienie objętości w których występuje ferrimagnetyzm oraz uporządkowanie typu szkła spinowego. Rzeczywista składowa podatności nie zanika nawet w 340 K (maksymalna temperatura pomiaru) co wskazuje na wciąż istniejący porządek magnetyczny np. dzięki obecności defektów powierzchniowych, bądź klastrow Co. Dla stopów z Gd wykonano pomiary temperaturowych zależności namagnesowania oraz podatności zmiennoprądowej. W stopie $Y_{0,5}Gd_{0,5}Co_2$ obserwuje się krzywą $M(T)$ charakterystyczną dla ferrimagnetyka. Obserwowane jest rozdzielanie krzywych zmierzonych podczas chłodzenia w polu i po schłodzeniu bez przyłożonego pola magnetycznego. Świadczy to o występowaniu efektów nieodwracalnych, które mogą mieć różne źródła np. występowanie faz tlenkowych m.in. CoO. Obecność tych faz nie została jednak wykazana w pomiarach dyfrakcyjnych, więc ich zawartość nie może przekraczać 1-2%. Krzywe rozdzielone są w polu 8 kA/m o wartość ponad $0,2 \mu_B/f.u.$, przy maksymalnym namagnesowaniu osiągającym około $0,4 \mu_B/f.u.$ Tak znaczny efekt nie może być spowodowany niewielką ilością fazy obcej. Stopień rozdzielania krzywych jest często wiązany z rodzajem uporządkowania magnetycznego. Monotoniczny wzrost temperaturowej zależności namagnesowania, zmierzonej podczas chłodzenia w polu, jest cechą charakterystyczną superparamagnetyka i związany jest z blokowaniem momentów magnetycznych jednodomenowych cząstek, tak zwanych superspinów, w kierunku przyłożonego pola magnetycznego. Zależności $M(H)$ dla próbki $Y_{0,5}Gd_{0,5}Co_2$ (w 5, 35 i 200 K) ulegają nasyceniu, co jest cechą charakterystyczną ferro/ferrimagnetyków. Namagnesowanie nasycenia równe jest w 5 K około $1,8 \mu_B/f.u.$ Krzywa $M(H)$ w 300 K jest typowa dla paramagnetyka, lecz obserwowane są nadal procesy nieodwracalne, co może potwierdzać występowanie klastrow ferrimagnetycznych w tej temperaturze. Maksimum zależności temperaturowej rzeczywistej składowej podatności zmiennoprądowej jest niezależne

od częstotliwości, co jest typowe dla przejścia paramagnetyk-ferri/ferromagnetyk. Bardziej wyraźne maksima obserwowane są na zależności temperaturowej składowej urojonej podatności, co pozwala na wyciągnięcie dodatkowych wniosków. Temperatura maksimum obserwowanego dla około 30 K rośnie wraz ze wzrostem częstotliwości. Przesunięcie, wyrażone dla uporządkowania typu szkła spinowego poprzez zmianę temperatury zamrażania (blokowania w przypadku superparamagnetyka) przy zmianie częstotliwości o dekadę, wynosi $K = 0,1$. Typowa wartość dla superparamagnetyka to 0,3, a dla szkła spinowego 0,03. Mimo, że nie było możliwe jednoznaczne określenie rodzaju uporządkowania, jest prawdopodobne, że szybkochłodzona próbka może wykazywać obecność obu faz magnetycznych. Charakterystyka ta jest ściśle związana z obecnością nieporządku strukturalnego w próbce. Klastrowe szkło spinowe było już obserwowane dla stopów $Y_{1-x}Gd_xCo_2$, przy zawartości Gd $x = 0,07 - 0,13$, i jego obecność jest spowodowana wzmocnieniem oddziaływań między momentami na atomach Gd. Nie wiążemy jednak z tym zjawiskiem obserwowanych efektów, jako że cechy charakterystyczne szkła spinowego i/lub superparamagnetyka są też widoczne dla próbki bez Gd. Dlatego też, łączymy to zachowanie z obecnością defektów w strukturze.

W publikacji [H6] określono właściwości magnetyczne stopów YFe_xCo_{2-x} ($x = 0,03$ i 1). Próbki zostały zsyntezowane poprzez szybkie schłodzenie fazy ciekłej. Spodziewaliśmy się więc różnic w porównaniu z jednorodnymi układami opisanymi w literaturze, tak jak w przypadku innych stopów badanych w ramach cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe. Wcześniej pokazano, że podstawienie atomów niemagnetycznego pierwiastka w miejsce Y i wykorzystanie nierównowagowych technik syntezy powoduje indukowanie uporządkowania ferrimagnetycznego, bądź wykazującego dynamikę momentów magnetycznych (szkło spinowe, superparamagnetyzm). Moment na atomach Co może również zostać ustabilizowany poprzez podstawienie w jego miejsce innego metalu np. Fe. Granica perkolacji dla układu jednorodnego to 12 at.% Fe podstawionego w miejsce Co [38]. Parametr sieciowy dla próbki $YFe_{0,03}Co_{1,97}$ jest równy $7,221 \text{ \AA}$ i jest zbliżony do stałej wyznaczonej dla YCo_2 . Dla $YFeCo$ obserwuje się ekspansję komórki elementarnej i $a = 7,313 \text{ \AA}$. Temperaturowe zależności namagnesowania (rozdzielenie krzywej zmierzonej podczas chłodzenia w polu oraz po schłodzeniu bez pola magnetycznego)

oraz obu składowych zmiennoprądowej podatności magnetycznej (zależne od częstotliwości przesunięcie temperaturowe) wskazują ponownie na obecność uporządkowania typu szkła spinowego, bądź superparamagnetyzmu. W obecnym przypadku charakterystyka jest jednak nieco inna. Wartość namagnesowania nie wzrasta monotonicznie z obniżaniem temperatury, a maksimum dla obu składowych podatności jest bardzo wyraźne i szerokie. Może to sugerować występowanie uporządkowania miktomagnetycznego, w przypadku którego znaczna szerokość maksimum jest związana z rozkładem temperatur zamarzania (dzięki różnicom w rozmiarze klastrów). Uporządkowanie tego typu było wcześniej obserwowane w stopach $Y(Fe,Co)_2$ z niską zawartością żelaza [39]. Odnotowano znaczną różnicę w porównaniu z literaturowymi wartościami temperatury zamarzania, która dla $x = 0,05$ wynosiła około 10 K. W przypadku badanego stopu temperatura ta przekracza 100 K. Może być to związane ze wzmocnieniem oddziaływań poprzez obecność defektów. Krzywe $M(T)$ i $M(H)$ dla stopu $YFeCo$ są typowe dla ferro/ferrimagnetyka. Główny wniosek wynikający z pomiarów z wykorzystaniem spektroskopii mössbauerowskiej to dystorsja regularnej komórki elementarnej, objawiająca się niezerową wartością przesunięcia kwadrupolowego. Szerokość linii świadczy z kolei o nieporządku strukturalnym.

Wielkości fizyczne wyznaczone na bazie modelu półempirycznego (prace opisane w pierwszej części autoreferatu) były głównym kryterium, które pozwoliło określić stechiometrię stopów amorficznych do dalszych badań. Co istotne nie wykazują one z założeń, w odróżnieniu od wcześniej przedstawionych układów na bazie YCo_2 , symetrii translacyjnej. Wszystkie badane stopy, tj. $Y_8Co_{62}B_{30}$, $Tb_8Co_{62}B_{30}$, $Ho_8Co_{62}B_{30}$, zostały zsyntezowane metodą *melt-spinning* i charakteryzują się w pełni amorficzną strukturą. Wyniki przedstawione są w pracy [H1]. Pomiarzy kalorymetryczne umożliwiły określenie stabilności termicznej wytworzonych taśm, która jest znaczna (temperatury krystalizacji przekraczają $650^\circ C$), co z kolei zgodne jest z wynikami obliczeń z modelu Miedemy i ich relatywnie dużą zdolnością do zeszklenia. Pomimo znacznego udziału Co w stopach, ich magnetyzm jest w dużej mierze zdeterminowany obecnością pierwiastków ziem rzadkich. Kluczową rolę w kształtowaniu właściwości magnetycznych stopów amorficznych zawierających lantanowce odgrywa lokalna anizotropia. Nawet w przypadku niemagnetycznego

pierwiastka ziem rzadkich, uporządkowanie magnetyczne podsięci metalu przejściowego może stać się niekolinearne, tak jak dla stopów Y-Fe, będących asperomagnetykami. W przypadku stopu $Y_8Co_{62}B_{30}$ takie zachowanie nie ma miejsca i obserwuje się krzywą $M(T)$ typową dla ferromagnetyka. Struktura magnetyczna jest bardziej złożona dla podstawień Ho i Tb. Krzywe $M(T)$ dla stopów $Tb_8Co_{62}B_{30}$ i $Ho_8Co_{62}B_{30}$ są charakterystyczne dla ferrimagnetyka, a anizotropia odgrywa kluczową rolę powodując asperomagnetyczne uporządkowanie podsięci pierwiastka ziem rzadkich. Momenty magnetyczne w podsięci Co są sprzężone ferromagnetycznie. Wypadkowo, stop jest uporządkowany sperimagnetycznie z antyferromagnetycznym sprzężeniem między podsięciami. W przypadku stopu z Ho obserwuje się punkt kompensacji, gdzie namagnesowanie w obu podsięciach jest równe co do wartości. Charakterystyczne zachowanie obserwuje się z kolei dla próbki zawierającej terb, gdzie poniżej temperatury kompensacji następuje obrót namagnesowania w kierunku przeciwnym do przyłożonego pola. Podłożem jest silna anizotropia układu. Wyznaczono również zmiany entropii magnetycznej na bazie izoterm namagnesowania i relacji Maxwella. Maksymalne zmiany entropii magnetycznej są niewielkie i wynoszą $0,86 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ dla próbki z Y oraz $0,57 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ dla obu próbek z magnetycznymi pierwiastkami ziem rzadkich (dla zmian pola magnetycznego równych 5 T). Pomiary te są często jednak pomocne w określeniu podstawowych właściwości np. rodzaju przemiany fazowej. Zmiany entropii magnetycznej zależą liniowo od $H^{2/3}$, co sugeruje przejście fazowe drugiego rodzaju. Przejścia fazowe dla stopów amorficznych są zwykle rozmyte w skali temperatury, co wiąże się z rozkładem temperatur przejścia fazowego w zależności od zmian lokalnego uporządkowania. Jest to cecha mająca wpływ na wartość wydajności chłodniczej (RC), która osiąga dla stopu z Y 105 J/kg i przewyższa wartości RC wyznaczone dla faz międzymetalicznych o zbliżonym składzie i porównywalnej wartości zmian entropii magnetycznej [40].

Dokładniejszą analizę magnetycznego przejścia fazowego w stopie z Y przeprowadzono w pracy [H8]. Wykorzystano między innymi wykresy Arrotta, metodę Kouvela-Fishera, czy też relację skalowania Widoma. Wykonano też analizę izoterm krytycznych. Wyznaczono między innymi wykładniki krytyczne. Wykładnik β , powiązany z namagnesowaniem spontanicznym i określający wzrost momentu

magnetycznego poniżej temperatury przejścia, jest równy $0,54 \pm 0,02$. Z kolei wykładnik krytyczny γ , opisujący dywergencję podatności magnetycznej w pobliżu temperatury przejścia fazowego, wynosi $0,98 \pm 0,02$. Wykładnik powiązany z krzywizną izotermy namagnesowania wyznaczonej dla temperatury Curie, oznaczony δ , jest równy $2,81 \pm 0,10$ w przypadku analizowanego przejścia fazowego. Podsumowując, w stopie amorficznym z Y obserwowane jest przejście fazowe drugiego rodzaju, a wykładnik krytyczne są zbieżne z modelem pola średniego.

Podsumowanie

Rezultaty wykonanych badań poszerzają i systematyzują istniejący stan wiedzy dotyczący entalpii tworzenia faz X-Co-(B, Si), gdzie X = Y, Hf, Cr. W szczególności wyznaczyłem zdolność do zeszklenia tych stopów, a także scharakteryzowałem wpływ nieporządku strukturalnego na właściwości magnetyczne. Publikacje z cyklu habilitacyjnego wzbogacają literaturę dotyczącą stopów z Co, dodatkowo wprowadzając elementy uniwersalne, które mogą zostać wykorzystane w przyszłości. Są to m.in. diagramy wartości entalpii tworzenia dla wybranych stopów trójskładnikowych, określenie wpływu defektów i podstawień na ich właściwości magnetyczne, czy wskazanie sposobów wprowadzania nieporządku strukturalnego. Najważniejsze osiągnięcia cyklu publikacji, tworzących osiągnięcie naukowe, zawarte są w poniższych syntetycznych sformułowaniach.

- (i) Wyznaczenie entalpii tworzenia fazy amorficznej i innych wielkości opisujących zdolność do zeszklenia (m.in. parametr GFA, entropia niedopasowania średnic atomowych) oraz entalpii tworzenia roztworów stałych wybranych układów z grupy (Y, Hf, Cr)-(Co, Ni, Fe)-(B, Si), oraz potwierdzenie metodami eksperymentalnymi rezultatów obliczeń półempirycznych.
- (ii) Określenie wpływu Cr na możliwość tworzenia fazy amorficznej oraz na stabilność termiczną oraz strukturę krystaliczną stopów (Hf,Cr)-Co-B.
- (iii) Wyjaśnienie przyczyny krystalizacji faz o różnej zawartości Nb i Ti w stopach $Y_{0,7}(Nb,Ti)_{0,3}Co_2$ na bazie półempirycznego modelu Miedemy i wyznaczonych wartości entalpii tworzenia.

- (iv) Wykazanie, że nieporządek topologiczny w stopach $Y(Fe,Co)_2$ i $(Y,Gd)Co_2$ jest źródłem zmiany temperatur przejść fazowych oraz zakresu składów, w których te przemiany zachodzą.
- (v) Określenie wpływu nieporządku strukturalnego (zarówno topologicznego jak i chemicznego) na magnetyzm badanych układów, który objawia się między innymi pojawieniem uporządkowania typu szkło spinowe i ferrimagnetyzmu w stopach YCo_2 , jak również znacznymi wartościami wydajności chłodniczej i poszerzeniem temperaturowego zakresu przejścia fazowego w stopach $(Y,Ho,Tb)_8Co_{62}B_{30}$.
- (vi) Wyznaczenie rodzaju przejścia fazowego oraz wykładników krytycznych dla stopu $Y_8Co_{62}B_{30}$.
- (vii) Zbadanie przyczyn indukowania momentu magnetycznego na atomach Co w stopach na bazie paramagnetycznego YCo_2 i wykazanie roli wakansów oraz podstawień chemicznych.
- (viii) Wykorzystanie znanych technik syntezy (*melt-spinning*, skręcanie pod wysokim ciśnieniem) do sterowania właściwościami magnetycznymi poprzez modyfikacje struktury w skali nano/mikrometrowej.

Przeprowadzone badania, przede wszystkim mające na celu określenie wpływu nieporządku strukturalnego na właściwości magnetyczne, nie tylko poszerzają wiedzę w zakresie omawianych zagadnień, ale mogą mieć znaczenie w kontekście możliwych zastosowań. Niektóre aspekty praktyczne zostały poruszone w autoreferacie (m.in. zwiększenie wartości pojemności chłodniczej magnetokaloryków), a dodatkowo byłem pomysłodawcą i współrealizowałem badania materiałów wykazujących nieporządek strukturalny, pod kątem ich przydatności jako materiały magnetokaloryczne i na magnesy trwałe [P22, P26, P30-32, P35].

Mój wkład w planowanie i przeprowadzenie badań stanowiących osiągnięcie habilitacyjne był dominujący (oświadczenia współautorów stanowią załącznik 5). Jestem autorem korespondencyjnym wszystkich publikacji (z wyjątkiem [H4]) oraz inicjatorem, bądź współinicjatorem badań. Jestem również głównym autorem tekstu we wszystkich pracach oprócz [H5], gdzie prof. A. Wiśniewski i prof. R. Puźniak wykonali dużą część analizy właściwości magnetycznych. Niektóre prace z cyklu habilitacyjnego realizowane były w ramach kierowanego przeze mnie grantu Iuventus

Plus o numerze IP2011 055671 oraz w ramach grantu NCN o numerze N202 381740 (kierownik: prof. B. Idzikowski), którego byłem głównym wykonawcą.

Literatura

- [1] K.H.J. Buschow, *Phys. Scrip.* **T1** (1982) 125
- [2] C.H. Wu, Y.C. Chuang, *J. Ph. Equil.* **12** (1991), 587
- [3] H. Yamada, J. Inoue, M. Shimizu, *J. Phys. F: Met Phys* **15** (1985) 169
- [4] J. Inoue, M. Shimizu, *J. Phys. F: Met Phys* **15** (1985) 1525
- [5] N.H. Duc, P.E. Brommer, *Handbook on Magnetic Materials*, K.H.J. Buschow (Ed.), vol. 12 (1999), p. 259, North-Holland Amsterdam, Chapter 3
- [6] H. Yamada, M. Shimizu, *Journal de physique* **C8** (1988) 287
- [7] S. Khmelevskiy, P. Mohn, J. Redinger, M. Weinert, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 146403
- [8] Yu. S. Dedkov, C. Laubschat, S. Khmelevskiy, J. Redinger, P. Mohn, M. Weinert, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 047204
- [9] E. Burzo, E. Gratz, V. Pop, *J. Magn. Magn. Mater.* **123** (1993) 159
- [10] T. Goto, K. Fukamichi, T. Sakakibara, H. Komatsu, *Solid State Commun.* **72** (1989) 945
- [11] T. Yonamine, A.P.B. Tufaile, J. Vogel, A.D. Santos, F.C. Vicentin, H.C.N. Tolentino, *J. Magn. Magn. Mater.* **233** (2001) 84
- [12] S.N. Jammalamadaka, E.V. Sampathkumaran, V.S.N. Murthy, G. Markandeyulu, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 192506.
- [13] M. Reiffers, B. Idzikowski, J. Sebek, E. Santava, S. Ilkovic, G. Pristas, *Physica B* **378** (2006) 738
- [14] B. Idzikowski, A. Jezierski, K. Nenkov; *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 4744
- [15] Y.F. Sun, T. Nakamura, Y. Todaka, M. Umemoto, N. Tsuji, *Intermetallics* **17** (2009) 256
- [16] R.J. Hebert, J.H. Perepezko, *Scripta Materialia* **49** (2003) 933
- [17] P.J. Hsieh, Y.P. Hung, J.C. Huang, *Scripta Materialia* **49** (2003) 173
- [18] F.R. De Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen, in: F.R. De Boer, D.G. Pettifor, editors. *Cohesion and structure*, vol. 1. North Holland Physics, Amsterdam, 1988, pp. 1–758
- [19] H. Bakker, *Enthalpies in Alloys: Miedema's Semi-Empirical Model. Materials Science Foundations 1*. Zurich: Trans Tech Publications Ltd., Switzerland, 1998, pp. 1–78
- [20] K.C. Chou, *Calphad.* **19** (1995) 315
- [21] Z. Śniadecki, J.W. Narojczyk, B. Idzikowski, *Intermetallics* **26** (2012) 72
- [22] Y. Ouyang, X. Zhong, Y. Du, Z. Jin, Y. He, Z. Yuan, *J. Alloys Compd.* **416** (2006) 148
- [23] X. Cheng, Y. Ouyang, H. Shi, X. Zhong, Y. Duc, X. Tao, *J. Alloys Compd.* **421** (2006) 314
- [24] G.W. Toop, *Trans. Metall. Soc. AIME.* **233** (1965) 850
- [25] M. Hoch, *Calphad* **11** (1987) 219.
- [26] B.W. Zhang, W.A. Jesser, *Physica B* **315** (2002) 123
- [27] A. Takeuchi, A. Inoue, *Mater. Trans. JIM.* **41** (2000) 1372
- [28] E.A. Brandes and G.B. Brook (eds.), *Smithells Metals Reference Book*, 7th edition, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, U.K., 1992, p. 4-41
- [29] M.A. McGuire, O. Rios, N.J. Ghimire, M. Koehler, *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 202401

- [30] A. Musiał, Z. Śniadecki, J. Marcin, J. Kovac, I. Skorvanek, B. Idzikowski, J. Alloys Compd. **665** (2016) 93
- [31] A.W. Hull, Phys. Rev. **17** (1921) 571
- [32] N. Zhang, J.C. Lodder, J. Magn. Magn. Mater. **89** (1990) 284
- [33] S.-H. Lee, N. Nomura, A. Chiba, Mater. Trans. **49** (2008) 260
- [34] A. Kilmametov, R. Gröger, H. Hahn, T. Schimmel, S. Walheim, Adv. Mater. Technol. (2016) 1600115
- [35] F. Stein, D. Jiang, M. Palm, G. Sauthoff, D. Gruener, G. Kreiner, Intermetallics **16** (2008) 785
- [36] J. Liu, X.-Y. Cui, P.A. Georgiev, I. Morrison, D.K. Ross, M.A. Roberts, K.A. Andersen, M. Telling, D. Fort, Phys. Rev. B **76** (2007) 184444
- [37] S.D. Das, S.N. Jammalamadaka, K.K. Iyer, E. V. Sampathkumaran, Phys. Rev. B **80** (2009) 024401
- [38] W. Steiner, J. Magn. Magn. Mater. **14** (1979) 47
- [39] W. Steiner, M. Reissner, J. Magn. Magn. Mater. **70** (1987) 105
- [40] P. Hill, I. Dubenko, T. Samanta, A. Quetz, N. Ali, J. Appl. Phys. **111** (2012) 07E333

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Referencje w poniższym tekście odnoszą się do szczegółowego wykazu opublikowanych prac naukowych w załączniku 4 (punkt II A i II C, pozycje [P1-P36]).

Omówienie działalności przed uzyskaniem stopnia doktora

W latach 2004-2008 byłem uczestnikiem studium doktoranckiego w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN i prowadziłem badania metastabilnych stopów i związków międzymetalicznych o stechiometrii 1:6:6 zawierających pierwiastek ziem rzadkich, metal oraz inny metal lub metaloid. Moja rozprawa doktorska nosi tytuł „Własności strukturalne, magnetyczne i transportowe amorficznych stopów i międzymetalicznych związków $\text{DyMn}_{6-x}\text{Ge}_{6-x}\text{Fe}_x\text{Al}_x$ ($0 \leq x \leq 6$)” i została obroniona z wyróżnieniem oraz nagrodzona przez Dyrektora IFM PAN. W badaniach wykorzystywałem przede wszystkim metody dyfrakcji rentgenowskiej, różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz magnetometrii. Podczas trzech wizyt naukowych na Uniwersytecie w Le Mans we Francji (współpraca z dr. Jean-Marc Grenechem) prowadziłem także badania metodami spektroskopii mössbauerowskiej. Inne pobyty naukowe, w Dreźnie w Niemczech oraz w Koszycach na Słowacji, pozwoliły przygotować próbki oraz przeprowadzić pomiary magnetyczne i oporu elektrycznego z wykorzystaniem urządzenia PPMS. Najciekawsze osiągnięcie to wyjaśnienie mechanizmu amorfizacji stopów cztero- i pięcioskładnikowych otrzymanych na bazie dwóch składów granicznych, DyFe_6Al_6 oraz DyMn_6Ge_6 [P5] oraz

opis magnetyzmu tych stopów [P6]. Publikacje [P2-P7] oraz [P9] zawierają materiał opisany w pracy doktorskiej, bądź ściśle powiązany z jego tematyką. Dotyczą one m.in. (i) badań magnetooporu i namagnesowania w związku DyMn_6Ge_6 oraz stopach uzyskanych poprzez podstawienie Fe i Al odpowiednio za Ge i Mn, (ii) opisu kinetyki krystalizacji w stopach amorficznych, (iii) określenia mechanizmu tworzenia się fazy amorficznej. Przed uzyskaniem stopnia doktora byłem współautorem 9 artykułów w czasopismach o zasięgu międzynarodowym oraz ponad 20 doniesień konferencyjnych. Spośród nich trzy są wykładami wygłoszonymi przeze mnie na międzynarodowych konferencjach (w Krakowie, w Porto w Portugalii, a także w trakcie międzynarodowej szkoły w Białowieży). W 2005 roku otrzymałem także nagrodę za najlepszy plakat przedstawiony przez doktoranta na międzynarodowej konferencji E-MRS w Warszawie. Cztery prace dotyczące właściwości stopów $\text{DyMn}_{6-x}\text{Ge}_{6-x}\text{Fe}_x\text{Al}_x$ ($0 \leq x \leq 6$) ukazały się po doktoracie [P11-P13, P36].

Omówienie działalności po uzyskaniu stopnia doktora

Bezpośrednio po uzyskaniu stopnia doktora swoje zainteresowania naukowe skierowałem ku zagadnieniom, które stanowią habilitacyjne osiągnięcie naukowe. Równoległe prowadziłem badania nad grupą stopów (Y,Ce)-Cu-Al, dla których prace rozpoczęte były w ramach projektu grantowego NCN (numer N202 260834). Jednym z podstawowych zadań projektu było ustalenie zależności pomiędzy obserwowanymi właściwościami makroskopowymi (magnetycznymi i transportowymi) a rozmiarem ziaren. W ramach prac nad wymienioną grupą stopów zainteresowałem się metodą obliczeń półempirycznych wykorzystującą model Miedemy. Zaowocowały one powstaniem pracy, w której opisałem zdolność do zeszklenia grupy stopów Y-Cu-Al [P16]. Do publikacji tej odnoszę się w opisie dokonania habilitacyjnego, jako pierwszej, w której zastosowany został wykorzystywany przeze mnie algorytm obliczeń. Pozostałe prace dotyczą opisu różnorodnych zagadnień związanych z obecnością faz nanokrystalicznych i wiążą się z określeniem właściwości magnetycznych, transportowych, cieplnych, czy mechanicznych [P14, P15, P19]. Podjąłem również udaną próbę wytworzenia fazy metastabilnej CeAl o strukturze regularnej, której właściwości magnetyczne zostały po raz pierwszy opisane przez nas w pracy [P29].

W 2012 roku w ramach współpracy z grupami chemików z Poznania i Wrocławia, rozpocząłem badania właściwości magnetycznych nanocząstek, koloidów, czy układów typu core-shell, które należały do dwóch głównych grup: (i) związków nanokrystalicznych dopowanych jonami lantanowców [P17, P21, P24, P28] oraz (ii) nanocząstek bazujących na tlenkach żelaza [P18, P23, P27, P34]. W znacznej większości wymienione układy charakteryzują się uporządkowaniem superparamagnetycznym lub ferrimagnetycznym, a cząstki core-shell wykazują efekt *exchange bias*.

W 2013 roku rozpocząłem roczny staż w Institut für Nanotechnologie, Karlsruher Institut für Technologie w Eggenstein-Leopoldshafen w Niemczech w grupie kierowanej przez prof. H. Hahna. Podjąłem się realizacji nowego tematu, wytworzenia i scharakteryzowania nanoszkielec metalicznych metodą rozpylania magnetronego z wykorzystaniem targetów z czystych metali lub ze stopów dwuskładnikowych, które umożliwiają łatwe zmiany stechiometrii. Do tej pory układy tego typu były z powodzeniem wytwarzane poprzez kondensację atomów w atmosferze gazu obojętnego. Dostępne w literaturze doniesienia sugerowały, że w przypadku rozpylania magnetronego konieczne jest korzystanie z targetów wieloskładnikowych stopów metali. Efektem podjętych prób jest praca [P25] w której opisano syntezę, strukturę, morfologię oraz zaproponowano mechanizm tworzenia charakterystycznych nanokolumn dla układu $Ni_{50}Ti_{45}Cu_5$. Przeprowadzono również udaną syntezę innych nanoszkielec metalicznych, jak Cu-Zr, czy Pd-Si. Badania nad nanoszkielecami metalicznymi kontynuowałem po powrocie do IFM PAN, czego efektem jest praca [P33].

Do tej pory zostałem powołany przez Radę Naukową IFM PAN na promotora pomocniczego w dwóch przewodach doktorskich (dr inż. Natalii Pierunek oraz mgr. inż. Andrzeja Musiała). Podjęta tematyka dotyczy materiałów mogących znaleźć zastosowania praktyczne. W przypadku pierwszego, zakończonego już przewodu doktorskiego, obiekt badawczy stanowiły materiały magnetokaloryczne, a w drugim przypadku materiały magnetycznie twarde. Oba kierunki badań są uzupełnieniem tematyki opisanej w moim osiągnięciu habilitacyjnym.

W przypadku badań zjawiska magnetokalorycznego potwierdzono, że nieporządek strukturalny poprawia wydajność chłodniczą (sygnalizowane w jednej z publikacji wchodzących w skład cyklu habilitacyjnego) co zostało wykazane dla stopów

(Y,Gd)Co₂ zsyntezowanych z wykorzystaniem techniki *melt-spinning* [P31]. Wytworzono też materiały magnetokaloryczne na bazie Gd i metali przejściowych [P22], które charakteryzują się znacznymi zmianami entropii magnetycznej i przede wszystkim konkurencyjnymi wartościami wydajności chłodniczej. Przykładowo, dla stopu Gd₆₅Fe₁₀Co₁₀Al₁₀B₅ zmiana entropii magnetycznej $\Delta S_m = 7,1 \text{ J/kgK}$, a wydajność chłodnicza $RC = 748 \text{ J/kg}$, przy zmianie pola magnetycznego równej 5 T.

Stopy magnetyczne wykorzystywane obecnie w przemyśle, do produkcji magnesów trwałych, opierają się na pierwiastkach ziem rzadkich. Znalazienie nowego stopu nie zawierającego lantanowców, o iloczynie energii równym połowie wartości dla powszechnie stosowanego układu Nd-Fe-B, pozwoliłoby na zastąpienie go w niektórych zastosowaniach. W oparciu o wyniki pomiarów strukturalnych i magnetycznych wyznaczono strukturę oraz sposób syntezy nanokrystalicznych próbek stopu Hf₂Co₁₁B. Opisano również proces krystalizacji amorficznego stopu Hf₂Co₁₁B. Badania magnetyczne potwierdziły znaczną anizotropię magnetyczną oraz pozwoliły określić warunki syntezy umożliwiające optymalizację sprzężenia pomiędzy fazami magnetycznymi w tym wielofazowym materiale, a co za tym idzie maksymalizację pola koercji H_c oraz iloczynu energii $|BH_{\max}|$ [P26, P30, P32]. Wykorzystano również metodę skręcania pod wysokim ciśnieniem, która prowadzi do niepełnej amorfizacji (obecność nanokrystalów fazy twardej magnetycznie) wcześniej częściowo skryształizowanego stopu, co w efekcie powoduje podwojenie wartości pola koercji po ponownym wygrzewaniu w tych samych warunkach. Sekwencyjne wykorzystanie procesu skręcania pod wysokim ciśnieniem oraz wygrzewania izotermicznego może służyć jako narzędzie optymalizacji właściwości magnetycznych również innych układów [P35].

Z. Śniadecki