



Katedra Zastosowań Fizyki Jądrowej
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
w Krakowie

Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Kraków, 10 marca, 2012

Recenzja pracy habilitacyjnej

p.t. *”Wpływ domieszek na gęstość spinową i ładunkową w żelazie – badania metodą spektroskopii mössbauerowskiej”*

dotycząca nadania stopnia doktora habilitowanego
dr inż. Arturowi Błachowskiemu

(Adresat: Rada Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie)

Recenzja została przygotowana na podstawie:

- Dokumentów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora habilitowanego dr inż. Arturowi Błachowskiemu (Załączniki 1-7), w tym na podstawie
- „Autoreferatu” stanowiącego habilitację, s.1-10 (Załącznik 2),
- wybranych 22 publikacji naukowych opisanych w autoreferacie, gdzie publikacje monotematyczne [1]-[14] stanowią habilitację (Załącznik 4),
- listy wszystkich opublikowanych i prezentowanych prac naukowych Habilitanta [1]-[50], w tym według datowania 42 publikacji [1] – [42] po doktoracie (Załącznik 6),
- wykazu konferencji {1}-{48} (Załącznik 6),
- wykazu seminariów (1)-(11) (Załącznik 6),
- innych publikacji, w tym także literatury spoza ”Dokumentów”.

Przedmiot rozprawy habilitacyjnej

Przedmiotem rozprawy habilitacyjnej o charakterze głównie eksperymentalnym było określenie wpływu różnych metali występujących jako domieszki do żelaza, lub jako składniki stopu z żelazem, na oddziaływania nadsztywne jądra atomowego żelaza. W tym zakresie przeprowadzono badania spektroskopowe w temperaturze pokojowej przy zastosowaniu efektu Mössbauera na jądrach atomowych ^{57}Fe wykorzystując przejście rezonansowe 14.41keV.

Jeśli chodzi o usytuowanie tematyki badawczej, to należy stwierdzić, że istnieje obszerna literatura (również książki) dotycząca badań właściwości (w tym przy użyciu efektu Mössbauera) żelaza domieszkowanego bądź występującego w stopach. W tym względzie

zarówno tematyka habilitacji jak i metoda pomiaru należą do pewnego rodzaju klasyki badawczej. Niemniej jednak, dotychczas nie rozwiązane problemy, postęp w technice pomiarowej, postęp w opracowywaniu numerycznym wyników pomiarów, możliwość konfrontacji wyników eksperymentalnych z obliczeniami pasmowej struktury elektronowej, całkowicie uzasadniają podjęcie rozważanej tematyki badawczej. Ponadto badanie żelaza z domieszkami może mieć znaczenie praktyczne. Warto zwrócić uwagę, że przeprowadzone badania, mimo że w materiałach litych, ze względu na lokalne możliwości pomiarowe efektu Mössbauera dotyczą także obszarów o skali nano, co posiada znaczenie poznawcze oraz potencjalnie praktyczne.

Materiały

W przedłożonej habilitacji przeprowadzono badania następujących materiałów żelaza domieszkowanego pierwiastkami 4d:

Fe(Nb: 0-5.12 % at.) [3], Fe(Mo: 0-15 % at.) [10], Fe(Ru:0-11.82 % at.) [4], Fe(Rh: 0-15 % at.) [9], Fe(Pd: 0-10.59 % at.) [1]

oraz żelaza domieszkowanego pierwiastkami 5d:

Fe(Os: 0-9.11% at.) [2], Fe(Ir: 0-11 % at.) [7], Fe-Au (stop) [6].

Badania dotyczące w/w materiałów dokumentują także prace: dla Fe(Nb; Mo; Ru; Rh; Pd; Os; Ir; Au) [8] (praca przeglądowa), dla Fe(różne domieszki) [11] (praca częściowo przeglądowa), dla Fe(różne domieszki) [12] (praca częściowo przeglądowa), Fe(różne domieszki) [14] (praca częściowo przeglądowa).

W zakres habilitacji wchodzi także badania stopów: Fe-Ga [5], Fe-Cu [13].

Materiały do badań otrzymywano metodą topienia w łuku elektrycznym składników wyjściowych o czystościach Fe -99.97 % at.; Pd, Os, Nb, Ru, Rh - 99.9 % at. [1]-[4], [9]; Ir, Mo – 99.95 % at. [7],[10]. Pozostałe składniki posiadały czystości: Ga-99.999% at. [5] i Au-99.96 % at. [6]. Nawet najniższe stosowane domieszki przekraczały ok. sto razy zanieczyszczenia składników wyjściowych. W celu ujednorodnienia materiały z reguły przetapiano trzy razy. W większości przypadków otrzymane próbki nie były poddawane obróbce cieplnej. Analizę rentgenowską otrzymanych materiałów przeprowadzano w ograniczonym zakresie, zwykle dla żelaza z dużymi domieszkami, przyjmując, że żelazo z mniejszymi domieszkami posiada taką samą strukturę krystaliczną jak czyste żelazo, tj. strukturę BCC [1]-[4], [7],[9],[10]. Skład i jednorodność niektórych syntetyzowanych materiałów była testowana przy użyciu mikrosondy [1]-[5].

Eksperyment mössbauerowski

Pomiary efektu Mössbauera na jądrach atomowych ^{57}Fe przeprowadzono metodą transmisyjną przy temperaturze pokojowej używając spektrometru MsAa-1 działającego w trybie prędkości liniowej. Kwanty gamma o energii 14.41keV emitowało źródło komercyjne $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ posiadające 6 μm grubości, przykryte okienkiem berylowym o wysokiej czystości którego grubość wynosiła 0.5 mm. Kwanty padały na absorbent o średnicy ok. 26 mm składający się z proszku badanego materiału o grubości ok. 30mg/cm² wymieszanego z żywicą epoksydową. Efekt rezonansu rejestrował licznik proporcjonalny kryptonowo-izopentanowy wyposażony w okienko berylowe wysokiej czystości o grubości 0.3 mm. Zliczenia impulsów rozmieszczano w 4096 kanałach. Widmo w celu poprawienia statystyki zliczeń zwijano i w końcu otrzymywano widmo mössbauerowskie złożone z 1023 punktów pomiarowych. Skala prędkości spektrometru była cechowana na podstawie pomiaru mössbauerowskiego wykonanego na absorbencie którym była folia żelaza o wysokiej

czystości. Szczegóły eksperymentu dotyczącego wszystkich badań habilitacyjnych opisano w pracy [1].

Należy podkreślić, że w przypadku każdego materiału domieszkowanego i we wszystkich publikacjach habilitacyjnych prezentowane są widma mössbauerowskie doskonałej jakości. Ze względu na probabilistyczne właściwości sieci krystalicznej materiałów domieszkowanych lub podstawianych, oddzielnym i istotnym zagadnieniem jest opracowanie numeryczne otrzymanych z eksperymentu widm mössbauerowskich.

Dopasowania widm

Podjęcie według którego opracowywano widma mössbauerowskie zostało opisane w pracach [1] i [3] wchodzących w skład zbioru prac przynależnych do habilitacji. Oprócz standardowych zagadnień związanych z dopasowaniem widm opisano tam przede wszystkim istotny w pracy habilitacyjnej wpływ domieszkowania na widma, na parametry je charakteryzujące. Stwierdzono, że oddziaływanie elektryczne kwadrupolowe jest poniżej progu detekcji we wszystkich widmach. Kolejno przyjęto, że wpływ atomu domieszki na magnetyczne pole nadsubtelne jak i na przesunięcie izomeryczne obserwowane na rezonansowym jądrze żelaza posiada charakter addytywny oraz izotropowy. Przyjęto, że atomy domieszki są rozmieszczone przypadkowo w węzłach sieci krystalicznej BCC.

W tym względzie w pracy habilitacyjnej rozważa się pierwsze dwie strefy koordynacyjne bądź pierwsze trzy strefy koordynacyjne atomu rezonansowego. Warto przypomnieć, że w pierwszej strefie koordynacyjnej struktury BCC występuje $n_1 = 8$ węzłów sieci krystalicznej, odpowiednio w drugiej $n_2=6$ i w trzeciej $n_3=12$ węzłów [1]. Biorąc pod uwagę, że zachodzi obsadzenie tylko węzłów sieci krystalicznej przez atomy żelaza i atomy domieszki i że odbywa się to w sposób przypadkowy, określono prawdopodobieństwa wystąpienia różnych otoczeń atomu rezonansowego stosując rozkład dwumienny [1].

Wykorzystując te prawdopodobieństwa wyprowadzono wzory na średnie magnetyczne pole nadsubtelne $\langle B \rangle_2$ (rozważane dwie strefy koordynacyjne) lub $\langle B \rangle_3$ (rozważane trzy strefy koordynacyjne) (wzór 4, górny, w pracy [1]) będące sumą dwu składników, mianowicie: magnetycznego pola nadsubtelnego na które mają wpływ atomy tylko żelaza zajmujące wszystkie węzły sieci krystalicznej w otoczeniu atomu rezonansowego oraz składnika modyfikującego, zależnego od zawartości domieszek w takim otoczeniu. Pierwszy składnik jest charakteryzowany przez magnetyczne pole nadsubtelne $B_0^{(2)}$ (w przypadku dwu rozważanych stref koordynacyjnych) lub $B_0^{(3)}$ (w przypadku rozważanych trzech stref koordynacyjnych). Drugi składnik jest sumą udziałów do pola ΔB_1 , ΔB_2 i ewentualnie ΔB_3 przypadających na atom domieszki powodowanych przez domieszkowanie strefy pierwszej, drugiej i ewentualnie trzeciej. Należy dodać, że suma ta jest pomnożona przez stężenie c domieszki w żelazie.

Analogiczny wzór (wzór 4, dolny, w pracy [1] ; błąd korektorski) opisuje przesunięcie izomeryczne, a występujące w nim wielkości to: $\langle S \rangle_2$ lub $\langle S \rangle_3$ wartości średnie przesunięcia izomerycznego, $S_0^{(2)}$ lub $S_0^{(3)}$ przesunięcia w przypadku otoczeń tylko przez atomy żelaza, ΔS_1 , ΔS_2 lub ΔS_3 udziały przypadające na atom domieszki w poszczególnych strefach [1],[3].

W pracach wchodzących w skład zbioru habilitacyjnego, uwzględnienie dwu pierwszych stref koordynacyjnych jest traktowane jako pierwsza metoda dopasowania widm, a uwzględnienie trzech pierwszych stref koordynacyjnych jako druga metoda.

Dodatkowo jako trzecie podejście dla porównania stosowano dobrze znaną z literatury zmodyfikowaną metodę Hesse-Rübartscha.

Rezultaty

Poniżej dokonuje się opisu jedynie głównych wyników pracy habilitacyjnej zawartych w publikacjach Habilitanta [1]-[14].

1. Najpierw warto zwrócić uwagę na wyznaczoną w habilitacji zależność średniego pola magnetycznego nadsubtelnego $\langle B \rangle_3$ lub $\langle B \rangle_2$ oraz przesunięcia izomerycznego $\langle S \rangle_3$ lub $\langle S \rangle_2$ od stężenia domieszki c .

W przypadku domieszek metali przejściowych 4d dla:

Nb($4d^4 5s^1$) - $\langle B \rangle_2$ maleje liniowo (Rys.2), gdy c rośnie, $\langle S \rangle_2$ brak wyraźnej zależności [3];
 Mo($4d^5 5s^1$) - $\langle B \rangle_3$ maleje liniowo, gdy c rośnie, $\langle S \rangle_3$ maleje liniowo (Rys.3) [10];
 Ru($4d^7 5s^1$) - $\langle B \rangle_3$ maleje liniowo, gdy c rośnie, $\langle S \rangle_3$ rośnie liniowo gdy c rośnie (Rys.2) [4];
 Rh($4d^8 5s^1$) - $\langle B \rangle_3$ rośnie liniowo, gdy c rośnie, $\langle S \rangle_3$ rośnie liniowo gdy c rośnie (Rys.2) [9];
 Pd($4d^{10} 5s^0$) - $\langle B \rangle_3$ rośnie liniowo, gdy c rośnie, $\langle S \rangle_3$ rośnie liniowo gdy c rośnie (Rys.2) [1];

W pierwszych trzech przypadkach magnetyczne pole nadsubtelne maleje, gdy stężenie domieszki rośnie co jest powodowane wartościami ujemnymi przyczynków ΔB_1 , ΔB_2 przy ΔB_3 dodatnim. W przypadku rodu i palladu wszystkie trzy przyczynki są dodatnie i średnie pole magnetyczne nadsubtelne rośnie gdy stężenie domieszki rośnie.

Podobnie narastanie bądź redukcja średniego przesunięcia izomerycznego $\langle S \rangle_3$ lub $\langle S \rangle_2$ zależy od znaków przyczynków ΔS_1 , ΔS_2 , ΔS_3 . Dla poszczególnych domieszek przy różnych stężeniach c przyczynki ΔB_i ($i=1,2,3$) przynależne do różnych stężeń są w zdecydowanej większości ze sobą porównywalne. Analogiczny nieco słabszy wniosek można przyjąć odnośnie przyczynków do przesunięcia izomerycznego.

Z porównania wyników dopasowań z dwoma strefami i z trzema strefami koordynacyjnymi można wnioskować, że metoda trzech stref daje lepsze przybliżenie w opracowaniu widm mössbauerowskich.

W przypadku domieszek metali przejściowych 5d dla:

Os($5d^6 6s^2$) - $\langle B \rangle_2$ maleje liniowo, gdy c rośnie, $\langle S \rangle_2$ rośnie liniowo gdy c rośnie (Rys.2) [2];
 Ir($5d^7 6s^2$) - $\langle B \rangle_3$ nieznacznie rośnie liniowo, gdy c rośnie, $\langle S \rangle_3$ rośnie liniowo gdy c rośnie (Rys.2) [7];
 Au($5d^{10} 6s^1$) - $\langle B \rangle_3$ rośnie liniowo, gdy c rośnie, $\langle S \rangle_2$ rośnie liniowo gdy c rośnie (Rys.3) [6].

Zależności te podobnie jak dla domieszek 4d wynikają ze znaków poszczególnych przyczynków bądź to do magnetycznego pola nadsubtelnego, bądź to do przesunięcia izomerycznego. Znaki przyczynków do magnetycznych pól nadsubtelnych jak i znaki przyczynków do przesunięć izomerycznych stanowią problem otwarty do dyskusji.

Ciekawym wynikiem jest zależność uśrednionych przyczynków $\Delta \langle B \rangle_3$ i $\Delta \langle S \rangle_3$, uśrednionych po wszystkich stężeniach danej domieszki, od zredukowanej odległości domieszki do rezonansowego atomu żelaza. Przykłady podają prace wchodzące w skład zbioru habilitacyjnego: dla Fe(Ru) (Rys.4) [4], dla Fe(Ru), Fe(Ir), Fe(Ga) (Rys.4) [8] i dla Fe(Ir) (Rys.4) [7].

2. Dopasowania widm mössbauerowskich metodą Hesse-Rübartscha posiadały charakter testujący poprzedni model o dwu lub trzech strefach koordynacyjnych. Stwierdzono mianowicie, że wartości średnie magnetycznych pól nadsubtelnych są bardzo bliskie do tych uzyskanych przez dwa poprzednie modele. Również rozkłady pól magnetycznych nadsubtelnych uzyskane przez metodę Hesse-Rübartscha są w większości przypadków podobne do tych uzyskanych z modelu o dwu lub trzech strefach koordynacyjnych.

3. Publikacje, składniki habilitacji, [8], [11], [12], [14] po części są pracami przeglądowymi, gdzie oprócz wyników własnych podane są także liczne rezultaty literaturowe. W pracy [8] prezentuje się korelację pomiędzy pochodnymi $d\langle S \rangle_{\sigma}/dc$ i $d\langle B \rangle_{\sigma}/dc$ ($\sigma=2$ lub 3) dla żelaza domieszkowanego metalami 4d i metalami 5d. Korelacje opisują odcinki linii prostych prawie równoległych, przy czym odcinek odpowiadający metalom 5d jest usytuowany powyżej odpowiednika dla metali 4d.

W publikacjach [8] i [11] przytoczony jest sposób literaturowy przeliczania przesunięcia izomerycznego na gęstość elektronową. Dzięki temu w pracy [11] podane są korelacje pomiędzy pochodnymi gęstości spinowej dS/dc i pochodnymi gęstości elektronowej dp/dc względem stężenia domieszki, dla różnych domieszek (Rys.4). Uwzględniono tu zarówno pomiary własne jak i wiele wyników literaturowych.

Korelacje dla domieszek metali 3d, 4d, 5d stanowią odcinki prostych prawie równoległych, przy czym odcinek dla domieszek 5d jest powyżej odcinka dla domieszek 4d, a ten jest powyżej odcinka dla domieszek 3d. Okazuje się, że po usunięciu wpływu objętościowego domieszek, gdy uwzględniona jest tylko modyfikacja pasma, wszystkie wyniki dla domieszek 5d, 4d i 3d układają się na jednej linii korelacyjnej (Rys.5) [11].

4. Ważną część badań dotyczących wpływu domieszek na gęstość spinową i gęstość elektronową stanowią obliczenia tych parametrów z pierwszych zasad, co zawarte jest w publikacjach [12] i [14] należących do zbioru habilitacyjnego. Wyniki takich obliczeń tj. zaburzenie $\Delta\rho$ gęstości elektronowej oraz zaburzenie ΔB gęstości spinowej w zależności od odległości r domieszki od rezonansowego atomu żelaza, dla wielu domieszek, przedstawione są w pracy [14] na Rys.2. Istotne zaburzenia występują aż do trzeciej strefy koordynacyjnej. Wartości liczbowe tych zaburzeń są podane w Tabeli 2 dla wielu różnych domieszek.

5. Innym rezultatem publikacji [14] jest wyznaczenie korelacji pomiędzy otrzymanymi z pomiarów efektu Mössbauera pochodnymi gęstości elektronowej względem stężenia $d\langle S \rangle/dc$ i pochodnymi gęstości spinowej względem stężenia $d\langle B \rangle/dc$, a ich wyliczonymi odpowiednikami. Zarówno dla pochodnych gęstości elektronowej jak i pochodnych gęstości spinowej występują z dobrym przybliżeniem korelacje liniowe (Rys.5).

6. Kolejnym rezultatem pracy [14] jest porównanie całkowitych zaburzeń gęstości elektronowej i całkowitych zaburzeń gęstości elektronowej powodowanych przez domieszki trzech lub dwóch stref koordynacyjnych wyznaczonych na podstawie pomiarów efektu Mössbauera z ich wyliczonymi odpowiednikami. W obu przypadkach uzyskano z dobrym przybliżeniem korelacje liniowe (Rys. 6). Korelacje te potwierdzają poprawność zarówno wyników pomiarów jak i wyników obliczeń teoretycznych.

7. W publikacjach habilitacyjnych istnieją liczne, drobniejsze, również wartościowe rezultaty, pominięte w powyższym przeglądzie. Występują także nieznaczące potknięcia reakcyjne, ale te nie mają wpływu na wartość merytoryczną pracy i zatem nie są rozważane.

Zagadnienia do dyskusji

Lektura habilitacji nasuwa różne pytania:

1. Powstaje pytanie odnośnie syntezy materiałów. Dlaczego materiałów domieszkowanych nie poddawano obróbce termicznej?
2. Dlaczego brak jest systematycznych badań rentgenowskich materiałów domieszkowanych, wykonanych również w zależności od stężenia domieszki; brak parametrów sieci krystalicznej?
3. Jak się mają stężenia domieszek oszacowane na podstawie badań mikrosondą do stężeń wynikłych z udziału składników przygotowanych do syntezy materiałów, np. dla Fe(Os)[2] ?
4. Jakie są fizyczne przesłanki przyjęcia przypadkowego rozmieszczenia domieszek w sieci krystalicznej BCC żelaza?
5. Czym wyjaśnić rozkład magnetycznego pola nadsubtelnego w czystym żelazie (rozmycie o szerokości połówkowej ok. 0.8T) otrzymany metodą Hesse-Rübartscha, np. dla Fe(Os), Rys.3 [2], Fe(Ru), Rys.3 [4] ? Czy wynika takie rozmycie tylko z ewentualnych ograniczeń metody?
6. Potrzebna jest dyskusja znaków przyczynków powodowanych przez domieszki w przypadku dopasowań widm z zastosowaniem dwu- lub trzech stref koordynacyjnych,
7. Odnośnie wyników prezentowanych na Rys. 2 w publikacji [14] dotyczącego wielu domieszek powstaje pytanie, czy można wprowadzić jakąś choćby jakościową systematyzację zaburzeń pochodzących od poszczególnych stref koordynacyjnych?
8. Przeprowadzone badania stanowią pewnego rodzaju monokulturę badawczą ograniczoną w zasadzie do pomiarów mössbauerowskich. Żelazo domieszkowane jest badane od lat. Powstaje potrzeba podania choćby krótkiego komentarza jak domieszki np. metali 4d, 5d wpływają na właściwości magnetyczne materiału: momenty magnetyczne, temperatury Curie, oporność elektryczną resztkową, itp.

Podsumowanie i wnioski

W podsumowaniu pracy habilitacyjnej składającej się z czternastu monotematycznych publikacji oraz autoreferatu można napisać, że w pracy tej:

- przeprowadzono syntezę wielu materiałów składających się z żelaza o strukturze BCC i domieszki, gdzie głównie jako domieszki występowały metale 4d i 5d,
- wykonano pomiary efektu Mössbauera na jądrach atomowych żelaza ^{57}Fe przy temperaturze pokojowej,
- dopasowania widm mössbauerowskich przeprowadzono uwzględniając wpływ domieszki na rezonansowy atom żelaza,
- wyznaczono zależność średniego przesunięcia izomerycznego i średniego magnetycznego pola nadsubtelnego od stężenia domieszki,
- wyznaczono zaburzenia gęstości elektronowej i gęstości spinowej powodowane przez domieszkę uwzględniając pierwszą, drugą i trzecią strefę koordynacyjną,
- określono zależność wspomnianych zaburzeń od dystansu: domieszka-atom żelaza,

- wyznaczono wzajemne korelacje związane z gęstością elektronową i gęstością spinową,
- porównano wyniki badań eksperymentalnych z wynikami obliczeń teoretycznych,
- wyniki badań opublikowano w czternastu bardzo dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym.

Habilitacja oparta jest na gruntownym i obszernym dorobku naukowym, rozwiązuje zagadnienia poznawcze związane z domieszkowaniem żelaza przez atomy głównie metali 4d i 5d. Wyniki badań perspektywnie mogą mieć również znaczenie praktyczne.

Jeśli chodzi o pozostały dorobek naukowy Habilitanta, to wysokiej jakości prace [15]-[22] wymienione w Załączniku 4 „Dokumentów” zostały także opublikowane w czasopismach specjalistycznych o zasięgu międzynarodowym.

Prezentowany w Zał. 6 „Dokumentów” zbiór publikacji satysfakcjonująco spełnia założenia biblio-metryczne.

Z oświadczeń współautorów w Zał. 5 „Dokumentów” wynika, że Habilitant jest głównym autorem publikacji [1]-[14] i należy dodać, że jest pierwszym współautorem.

Stosownie do Zał. 7 „Dokumentów” Habilitant posiada ugruntowaną współpracę naukową z różnymi ośrodkami badawczymi w kraju i za granicą.

Habilitant prowadził zajęcia dydaktyczne z fizyki jądrowej, z metod numerycznych a także był promotorem 21 prac magisterskich i licencjackich. Zajmował się również popularyzacją nauki (Zał. 7 „Dokumentów”).

Wniosek:

Biorąc pod uwagę istotną aktywność naukową Habilitanta, opisane powyżej rezultaty jego badań naukowych, stwierdzam, że dorobek Habilitanta wyczerpuje wymogi ustawy i składam wniosek do Rady Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie o kontynuowanie postępowania habilitacyjnego doktora inż. Artura Błachowskiego.

prof. dr hab. Jarosław Pszczoła

Adres:
prof. J. Pszczoła
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej,
AGH, al. Mickiewicza 30,
30-059 Kraków

tel. 12-617-29-90,
e-mail: pszczoła@agh.edu.pl
<http://galaxy.uci.agh.edu.pl/~pszczoła>