

dr hab. Hoa Kim Ngan Nhu-Tarnawska prof. UP
Instytut Fizyki
Wydział Matematyczno-Fizyczno-Techniczny
Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie
Tel. 12 662 6317/7801
Email: tarnawsk@up.krakow.pl

Kraków, 02.10.2015

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Barbary Winiarskiej pt.:
**„Struktura krystaliczna, elektronowa, właściwości elektryczne i magnetyczne silnie
magnetostrykcyjnych związków RM_2 (R- ziemia rzadka, M –metal przejściowy 3d)”**
opracowana na zlecenie Dziekana Wydz. Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii
Górnictwo-Hutniczej.

Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. Jarosław Pszczoła.

Promotorem pomocniczym jest dr inż. Piotr Guzdek

Wybór tematu i cel badań

Przedstawiona do oceny praca doktorska pani Barbary Winiarskiej dotyczy syntezy oraz badań eksperymentalnych wybranej grupy związków $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{1-x}Al_x)_2$, $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{1-x}Co_x)_2$ oraz $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{0.9-x}Ni_{0.1}Co_x)_2$. Jest ona kontynuacją i rozwinięciem badań związków RM_2 prowadzonych w Katedrze Zastosowań Fizyki Jądrowej Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH w Krakowie. Celem pracy było szczegółowe zbadanie wpływu niewielkich podstawień metalu przejściowego w wykazującym silną magnetostrykcję związku $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ na właściwości elektryczne i magnetyczne. Praca stanowi połączenie badań aplikacyjnych – optymalizacji parametrów w kierunku możliwych zastosowań – z podstawowymi. Autorka szuka związku zmian tych parametrów z subtelnymi zmianami struktury elektronowej. Podstawianie żelaza glinem oraz kobaltem i niklem umożliwiło autorce kontrolę stopnia wypełnienia pasma 3d. Cel pracy autorki jest ambitny i stanowi ważny krok od badań podstawowych w kierunku możliwych aplikacji. By go zrealizować Autorka przeprowadziła syntezę związków wymienionych w temacie pracy oraz badania rentgenograficzne potwierdzające ich czystość fazową. Obliczenia numeryczne struktury pasmowej programem Wien2k pozwoliły na otrzymanie wniosków dotyczących ewolucji właściwości magnetycznych i elektronowych skonfrontowanych następnie z badaniami eksperymentalnymi.

Uważam wybór tematu i celu pracy za właściwy.

Treść rozprawy doktorskiej oraz komentarze/pytania recenzenta

Praca liczy 157 stron zawierając wstęp (1), 6 rozdziałów (2-7), podsumowanie oraz spis literatury zawierający 138 pozycji. Pozostałe 37 stron obejmuje 2 dodatki, spis rysunków, spis symboli i skorowidz. Wyniki badań zawarto w sześciu rozdziałach.

W rozdziale 2 autorka omawia syntezę badanych związków, opisuje sposób i warunki technologiczne otrzymywania próbek.

Rozdział 3 zawiera wyniki badań rentgenograficznych w tym rentgenogramy, a także otrzymane zależności parametrów komórek elementarnych i ich objętości od składu oraz stopnia wypełnienia pasma 3d dla wszystkich badanych serii.

W rozdziale 4-tym i 5-tym przedstawione są wyniki obliczeń teoretycznych struktury elektronowej metodą FLAPW przy pomocy programu WIEN2k. Przeprowadzone zostały systematyczne obliczenia gęstości stanów elektronowych dla pasm pochodzących od wszystkich pierwiastków dla dwóch serii: $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{1-x}Al_x)_2$ oraz $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{0.9-x}Ni_{0.1}Co_x)_2$. Struktura pasmowa dla serii $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{1-x}Co_x)_2$ została policzona i opublikowana w ramach wcześniejszych pracach zespołu. Autorka prowadzi obliczenia dla wybranych koncentracji podstawień pokrywających badany przedział ale różniących się od składu badanych próbek. *Na czym polega „...uproszczenie procedury numerycznej...” przy zastąpieniu składów faktycznych (0.1 i 0.2) przez (0.125 oraz 0.25)?*

Wyniki obliczeń otrzymane metodą FLAPW posłużyły następnie do wyliczenia metodami statystycznymi parametrów charakteryzujących poszczególne pasma i umożliwiające śledzenie systematycznych zmian w funkcji składu. Autorka wyznaczyła wkład do momentu magnetycznego wszystkich podpasem dla atomów żelaza, kobaltu, niklu, dysprozu, terbu oraz glinu. Także wyliczono energię rozszczepienia wszystkich podpasem oraz wkład do namagnesowania od każdego pierwiastka. *Jeśli autorka uważa, że wynikający z dopasowania wzrost energii rozszczepienia podpasem, pokazany na rys. 4.4 i podkreślony w komentarzu 4.2.8 (str. 42,43), dla x w pobliżu 0.05 jest prawdą, powinna przeprowadzić dla takiego składu obliczenia numeryczne. Tym bardziej, że należałoby się spodziewać monotonicznego spadku wielkości rozszczepienia w funkcji domieszkania Al, zgodnie z komentarzem autorki 4.2.12 (str. 45). Dopasowane linie na większości wykresów rozdziału 4 i 5 pełnią moim zdaniem funkcje wyłącznie estetyczną, i prowadzą czasem do nieuzasadnionych wniosków. Ponadto podawanie dokładności (niepewności) dopasowania paraboli do trzech punktów jest pozbawione znaczenia. Czy autorka podtrzymuje swoje komentarze 5.4.2 oraz 5.4.3 w części mówiącej, że energia rozszczepienia posiada minimum w obszarze $x=0.2$?*

Rozdział 6-ty zawiera wyniki pomiarów oporności właściwej dla dwóch badanych serii wraz z wydzieleniem wkładu fononowego, magnetycznego i oporu resztkowego związanego z nieporządkiem. Z punktu widzenia tematyki pracy istotna wydaje się jedynie zmiana nachylenia temperaturowej zależności oporności przy przejściu przez temperaturę Curie, umożliwiającą jej stosunkowo proste wyznaczenie.

W rozdziale 7, który uważam za najważniejszy, przedstawiono wyniki pomiarów magnetostrykcji i wyznaczono współczynniki magnetostrykcji podłużnej, poprzecznej, kształtu i objętości w polach do 0.7 T dla wszystkich serii badanych związków. Autorka

potwierdziła oczekiwane, regularne zmiany właściwości fizycznych w funkcji podstawienia żelaza przez aluminium, kobalt lub nikiel. W odniesieniu do magnetostrykcji, regularność ta dotyczy wartości parametrów blisko nasycenia w polu magnetycznym. Wśród 36 osiągnięć rozprawy wymienionych przez autorkę w podsumowaniu, zabrakło bardzo ważnego spostrzeżenia że ta regularność w polach niższych w odniesieniu do jednej próbki jest złamana. Zarówno współczynnik magnetostrykcji podłużnej jak i poprzecznej **dla związku z zawartością aluminium 10 % wykazuje dużo silniejszą zależność od pola w obszarze niskich pól niż próbka wyjściowa**. Ślady tego zachowania widać także dla próbki 5% w obszarze 0.1T do 0.5T i dla próbki 15% poniżej 0.1T dla współczynnika anizotropii podłużnej. **Ten wynik wnosi coś naprawdę ważnego, gdyż nieoczekiwanego i dla niego samego warto było podjąć cały trud tej pracy**. Wskazuje także, że obszar w pobliżu składu 10% Al powinien zostać szczegółowo przebadany jako oddzielny temat, a dotychczasowe wyniki jak najszybciej opublikowane.

Praca doktorska dotyczy syntezy oraz badań eksperymentalnych trzech wybranych związków $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{1-x}Al_x)_2$, $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{1-x}Co_x)_2$ oraz $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{0.9-x}Ni_{0.1}Co_x)_2$. Natomiast, struktura elektronowa została policzona tylko dla dwóch związków: $(Tb_{0.27}Dy_{0.73})(Fe_{1-x}Al_x)_2$ (rozdział 4) i $(Tb_{0.27}Dy_{0.73})(Fe_{0.9-x}Ni_{0.1}Co_x)_2$ (rozdział 5). Przeprowadzono pomiary magnetostrykcji dla wszystkich trzech związków (rozdział 7). Natomiast, przeprowadzono pomiary oporności elektrycznej tylko dla dwóch związków $(Tb_{0.27}Dy_{0.73})(Fe_{1-x}Al_x)_2$ i $(Tb_{0.27}Dy_{0.73})(Fe_{0.9-x}Ni_{0.1}Co_x)_2$ (rozdział 6). *Dla kompletności, uważam, że byłoby dobrze, gdyby autorka dołączyła jeszcze krótką informację (wnioski) o strukturze elektronowej oraz oporności dla związku $(Tb_{0.27}Dy_{0.73})(Fe_{1-x}Co_x)_2$, wykorzystując dane literaturowe (w tym dane z wcześniejszych prac zespołu. Np. przez dodanie jednego akapitu na stronie 71 (pierwsza strona rozdziału 5 (w tej chwili jest tam pusta)) nie powoduje zmiany struktury całej pracy. Czy jest możliwe dla autorki wykonać takie zmiany w wersji elektronicznej (wersja pdf)?*

Autorka prezentowała dużą ilość nowych danych na konferencjach w szczególności na konferencji „Cracow colloquium on f-electron systems” CCFES2015 w czerwcu 2015. Byłam organizatorem tej konferencji i miałam okazję zapoznać się z wynikami (w trakcie sprawdzania abstraktów oraz sesji plakatowej). *Byłoby dobrze gdyby autorka przygotowała publikację na bazie tych nowych wyników. Czy autorka ma zamiar przygotować nową publikację?* Uważam to za ważne, gdyż ostaną jest z 2000 roku (na liście cytowań pracy).

Wysoko oceniam stosowane przez autorkę wypunktowanie w treści każdego rozdziału komentarzy opisujących zaobserwowane cechy przedstawione na wykresach. Wątpliwości budzi traktowanie temperatury Curie jako sumy temperatur uporządkowania podsięci ziemi rzadkiej i temperatury uporządkowania podsięci metalu 3d.

Za sukces pracy można uważać wysoką jakość próbek widoczną m.in. w bardziej gładkim przebiegu zależności parametrów komórki od składu w porównaniu z danymi

literaturowymi. Np. rys 3.4 i 3.7. Także można uznać za zrealizowany, cel pracy polegający na tzw. „tuningu” przez subtelne modyfikacje związku już znanego ze swoich magnetostrykcyjnych właściwości. Związek zawierający 10 % Al dla pól poniżej 1kOe reaguje silniej na słabsze pole zewnętrzne (rys. 7.8) niż związek wyjściowy.

Praca została wykonana z dużą dbałością o stronę estetyczną. Na pochwałę zasługuje **przejrzysty i jednolity sposób prezentacji wyników eksperymentalnych oraz wniosków a także umieszczone na końcu (jako dodatki) informacje o metodzie FLAPW (do obliczenia struktury elektronowej) i metodzie pomiaru oporności elektrycznej, spis rysunków, alfabetyczny spis symboli, oraz skorowidz.**

Jednak autorka nie uniknęła błędów edytorskich, które z obowiązku recenzenta muszę zauważyć:

- Wielkości fizyczne takie jak np. temperatura, na osiach piszemy kursywą a jednostki w nawiasie okrągłym (np. H (kOe)) użytym poprawnie na rys. 7.10. Na pozostałych rysunkach są kwadratowe nawiasy.
- Wykresy od 7.1 do 7.6 posiadają niższą jakość niż wszystkie pozostałe prezentowane w pracy.
- Cytowania [71], [72], [73], [131], [136], [138] odpowiednio na stronach 24, 123, 126, 127, 138 nie powinny być pogrubione, podobnie jak nazwisko autorki w spisie literatury. Prace własne autorki mogą pojawić się na oddzielnej liście jako dodatek.
- Strona 71 – pierwsza strona rozdziału 5 nie powinna być pusta.

Podsumowanie

Stwierdzam, że cel pracy został w pełni zrealizowany. Wymienione usterki nie umniejszają w żadnym razie wysokiej oceny przedstawionej rozprawy doktorskiej. Oprócz uwag i pytań dotyczących merytorycznej strony pracy zawartych w recenzji, podaję wymienione uwagi dotyczące strony redakcyjnej z sugestią ewentualnego uwzględnienia w wersji elektronicznej (wersja pdf).

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska pani mgr. inż. Barbary Winiarskiej w pełni spełnia wymagania ustawowe stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Jej do publicznej obrony.

