

Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica
Wydział Fizyki i Informatyki
Stosowanej
Katedra Fizyki Ciała Stałego

Al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków
tel. (48) (12) 617 22 73
fax (48) (12) 634 12 47

dr hab. Wiesław Marek Woch

e-mail: wmwoch@agh.edu.pl

Kraków 29 IX 2015

RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Moniki Szklarskiej - Łukasik

pt.: „*Struktura, właściwości elektryczne i magnetyczne związków*

międzymetalicznych $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{0.7-x}Ni_xCo_{0.3})_2$ ”

Rozprawa doktorska pt.: „Struktura, właściwości elektryczne i magnetyczne związków międzymetalicznych $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{0.7-x}Ni_xCo_{0.3})_2$ ” została wykonana przez mgr inż. Monikę Szklarską - Łukasik na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo – Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie pod kierunkiem prof. dr. hab. Jarosława Pszczoły.

Praca poświęcona jest badaniom związków międzymetalicznych o wyjściowym wzorze stechiometrycznym $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{0.7}Co_{0.3})_2$ (układ typu RM_2 , gdzie R oznacza jon ziemi rzadkiej a M - metal przejściowy). W układzie wyjściowym w miejsce żelaza podstawiany był nikiel. Badania wykonano dla związku wyjściowego oraz dla układu $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{0.7-x}Ni_xCo_{0.3})_2$, gdzie parametr x przyjmował wartości: 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6 i 0.7. Z uwagi na silną magnetostrykcję materiały tego typu posiadają szerokie spektrum zastosowań m. in. w budowie sterowników, przełączników, sensorów, sond ultradźwiękowych itp. Interesujące zastosowania znajdują również nanoproszki otrzymywane z tych materiałów. Bodaj najbardziej znanym układem typu RM_2 jest odkryty w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku związek $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_2$ (Terfenol-D), który wykazuje bardzo wysoką magnetostrykcję przy niewielkiej anizotropii magnetokrystalicznej. Bardzo interesujące są również właściwości fizyczne badanych przez Autorkę związków międzymetalicznych. Zatem wybór tego typu tematyki uważam za przemyślany i trafny. Jakość otrzymanych przez Doktorantkę

próbek określono na podstawie analizy rentgenowskiej oraz analizy mikroskopowej wykonanej w oparciu o zgląd metalograficzny. Własności elektryczne i magnetyczne określono z pomiarów oporności elektrycznej w funkcji temperatury oraz z pomiarów magnetostrykcji z wykorzystaniem tensometru oporowego. Wybór technik eksperymentalnych uważam za zasadny. Ponadto Autorka wykonała obliczenia struktury elektronowej otrzymanych związków wykorzystując metodę FLAPW dostępną w pakiecie obliczeniowym WIEN2k.

Praca liczy 154 strony, zawiera 99 rysunków oraz 9 tabel. Podzielona jest na sześć rozdziałów, zawiera spis literatury, który obejmuje 122 pozycje, alfabetyczny spis użytych w pracy symboli, spis rysunków i tabel oraz skorowidz. Autorka załączyła do pracy dodatek zawierający wzory numeryczne opisujące punkty pomiarowe współczynników magnetostrykcji.

Lista współautorskich publikacji Doktorantki zawiera dziewięć prac w tym sześć z nich opublikowano w czasopismach z listy filadelfijskiej. W czterech pracach Doktorantka jest pierwszym współautorem. Jedna praca jest przygotowana do druku. Pani mgr inż. Monika Szklarska - Łukasik brała udział w pięciu konferencjach, prezentując na nich swoje prace.

W rozdziale pierwszym Autorka opisuje materiały funkcjonalne, do których zaliczamy grupę materiałów o właściwościach fizycznych ulegających zmianie pod wpływem działania pól lub sił zewnętrznych. Przykładem tego typu materiałów są piezoelektryki, materiały z pamięcią kształtu, materiały magnetostrykcyjne oraz magneto- i elektro- reologiczne jak np. multiferroiki czy nanoferroiki. Jednym z reprezentantów materiałów funkcjonalnych są związki międzymetaliczne ziemia rzadka – metal przejściowy typu RM_2 , które badane są w niniejszej rozprawie. Doktorantka formułuje cele oraz tezy pracy jak również prezentuje najważniejsze właściwości związków RM_2 . W rozdziale tym pojawia się forma wypowiedzi Autorki, która dominuje w całej pracy: komentarz. Forma ta jest interesująca i ciekawa, jednakże nie zawsze wypełniona jest treścią, której w komentarzu można by oczekiwać zgodnie ze znaczeniem słowa komentarz. Najczęściej bowiem Doktorantka opisuje w komentarzach zachowanie parametrów, wielkości fizycznych, krzywych, zależności funkcyjnych, wzorów itp. przedstawianych w pracy, natomiast niezmiernie rzadko formułuje własne wnioski na podstawie otrzymanych wyników, co powinno być ważnym elementem komentarzy.

Rozdział drugi poświęcony jest syntezie związków międzymetalicznych, które zostały wykorzystane do badań oraz prezentuje analizę mikroskopową i rentgenowską otrzymanych

próbek. Autorka przedstawia podstawowe właściwości materiałów wyjściowych, szczegóły preparatyki, zdjęcia przedstawiające mikrostrukturę wybranych związków oraz opisuje zwięźle metodę proszkową Debye'a - Scherera - Hulla. Otrzymane dyfraktogramy poddano analizie numerycznej metodą Rietvelda, wykorzystując program FullProf. Stwierdzono, że wszystkie zsyntetyzowane związki są czyste fazowo i tworzą regularną sieć krystaliczną typu $MgCu_2$ powierzchniowo centrowaną. Wyznaczono stałą sieciową a dla wszystkich wartości parametru x z przedziału od $x=0$ do $x=0.7$. Do zależności $a(x)$ Autorka dopasowała wielomian kwadratowy konkludując, że "z dobrym przybliżeniem spełniona jest reguła Vegarda". Rzeczywiście parametr przy członie kwadratowym jest o połowę mniejszy od parametru przy członie liniowym. Nasuwa się pytanie, czy nie bardziej zasadne byłoby dopasowanie zależności $a(x)$ funkcją liniową? Takie właśnie dopasowanie znajduje się w pracy M. Szklarska-Lukasik et. al., *Materials Science and Engineering B* **109** (2015) 76. Podobne pytanie można sformułować w przypadku dopasowania funkcji kwadratowej do danych zamieszczonych na rysunkach 2.6 i 2.7, krzywe 1, 3 oraz 5, gdzie współczynnik członu kwadratowego jest kilkanaście razy mniejszy od współczynnika członu liniowego tym bardziej, że w komentarzu 2.7.3 do rysunku 2.6 Autorka pisze, że "Prawie liniowa zależność $V(v)$ uzasadnia regułę Vegarda". Z jednej strony Doktorantka sugeruje, że reguła Vegarda jest spełniona "z dobrym przybliżeniem", z drugiej natomiast, z uwagi na dopasowanie do danych eksperymentalnych funkcji kwadratowych, można domniemywać, że dla badanych układów prawo Vegarda nie ma zastosowania. Jeśli założymy, że druga sugestia jest prawdziwa i odstępstwo od reguły Vegarda rzeczywiście ma miejsce, to czy Doktorantka mogłaby wskazać potencjalne tego stanu przyczyny? Badając związki RM_2 w układzie $Ho(Fe_{1-x}Co_x)_2$ dr M. Bednarski sugerował, że za odstępstwo od prawa Vegarda może być odpowiedzialny efekt magnetoobjętościowy. Czy taka sugestia może być prawdziwa w przypadku związków badanych przez Doktorantkę?

Rozdział trzeci poświęcony jest obliczeniom struktury elektronowej dla badanych próbek zrealizowanym z wykorzystaniem metody FLAPW, na której oparty jest pakiet obliczeniowy WIEN2k. Zaprezentowano obliczenia gęstości stanów elektronowych podpasm 5d dla terbu i dysprozu oraz podpasm 4s i 3d dla żelaza, kobaltu i niklu. Korzystając z tych obliczeń wyznaczono ilości elektronów w poszczególnych podpasmach, energie rozszczepienia podpasm, oraz momenty magnetyczne dla poszczególnych jonów badanych związków w funkcji parametru x . Autorka policzyła również dystrybuanty rozkładów gęstości, z których wyznaczyła szerokość połówkową dla poszczególnych podpasm.

Podstawą wyliczenia szerokości połówkowej jest stwierdzenie, że dla dystrybuanty gęstości stanów wyznaczonej w przedziale od minus nieskończoności do zera medianę można utożsamić z szerokością połówkową dla danego podpasma. Samo pojęcie szerokości połówkowej podpasma jak również jej związek z medianą jest dosyć enigmatyczne i wymaga wyjaśnienia przez Doktorantkę. Mediana to wartość centralna i może oznaczać raczej wartość średnią (środek ciężkości) podpasma. Autorka analizując momenty magnetyczne metali przejściowych w funkcji koncentracji niklu dopasowuje dane za pomocą funkcji liniowej dzieląc w przypadku momentów żelaza i niklu przedział zmienności x na dwa przedziały (Rys. 3.32). Natomiast w pracy: M. Szklarska-Łukasik et. al., *Materials Science and Engineering B* **109** (2015) 76 zależności te przedstawione są za pomocą krzywych, które prawdopodobnie służą do śledzenia tych zależności (guide for eyes). Dodatkowo w komentarzu 3.6.3 jest błąd: moment niklu nie maleje w całym przedziale parametru x (dopasowane proste mają współczynniki kierunkowe o przeciwnych znakach!).

Rozdział czwarty dotyczy pomiaru oporności badanych związków międzymetalicznych oraz interpretacji otrzymanych wyników. Pomiary oporności wykonano w funkcji temperatury w szerokim zakresie temperatur, to jest od ok. kilkunastu do ponad tysiąca Kelwinów. Pomiary wykonano klasyczną metodą czteropunktową. Autorka niestety nie informuje czytelnika o aparaturze wykorzystanej do pomiarów oporności w funkcji temperatury. Otrzymane wyniki poddano analizie, korzystając z reguły Matthiesena zawierającej trzy człony: oporność resztkową, fononową oraz magnetyczną. Z dopasowania danych eksperymentalnych stosownymi funkcjami (wzory (4.6) i (4.7)), wyliczono zależne od zawartości podstawianego jonu metalu przejściowego oporność resztkową, oporność magnetyczną oraz temperaturę Debye'a. Wyznaczono również temperaturę Curie dla badanych związków w funkcji parametru x . W rozdziale tym pojawia się kilka stwierdzeń wymagających wyjaśnień. I tak występująca we wzorze (4.7) stała C została nazwana "stałą temperaturową". Co to oznacza? W komentarzu 4.3.1 Autorka pisze, że "... rozdzielono odpowiednio oporność na właściwą, fononową i magnetyczną.". Która zatem krzywa na rys. 4.1 przedstawia dane eksperymentalne? W dalszej części komentarza mamy stwierdzenie: "W przypadku oporności magnetycznej ρ_m można zauważyć, że powyżej punktu przegięcia (temperatury Curie) wartość ta jest w przybliżeniu stała". Stosownie do opisu wzoru (4.5) składowa magnetyczna oporności występuje dla $T \ll T_c$. Jaki zatem jest mechanizm rozproszenia nośników ładunku dla $T > T_c$ i dlaczego ρ_m jest w przybliżeniu stała? Na rysunku 4.2 pokazano, że oporność resztkowa zmienia się w funkcji domieszkowania x , osiągając

pewne maksimum. Jaka jest możliwa przyczyna tej zmiany? Czy mając na uwadze dosyć duży błąd wyznaczenia oporu resztkowego, który jest rzędu 25% -40%, nie można założyć, że ta część oporu nie ulega zmianie? Rysunek 4.7 przedstawia zależność pochodnej oporności fononowej względem temperatury w funkcji parametru x . Jaka jest fizyczna interpretacja tej wielkości?

W rozdziale piątym zaprezentowano wyniki pomiarów magnetostrykcji badanych w pracy związków oraz ich analizę. Wyznaczono zależności współczynników magnetostrykcji równoległej (wzdłużnej), magnetostrykcji prostopadłej (poprzecznej), magnetostrykcji kształtu oraz magnetostrykcji objętościowej w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego. Dla porównania przedstawiono magnetyczne zależności współczynników magnetostrykcji dla terfenolu - D, dla którego w polach rzędu sześciu kOe obserwujemy nasycenie tych współczynników. W tym aspekcie można stwierdzić, że w pomiarach związków $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{0.7-x}Ni_xCo_{0.3})_2$, osiągnięte w aparaturze do pomiarów magnetostrykcji pole magnetyczne o maksymalnej wartości ok. 7 kOe jest zbyt małe, aby zbadać jakie są maksymalne wartości współczynników magnetostrykcji oraz w jakich polach magnetycznych możliwe jest osiągnięcie stanów nasycenia.

Rozdział szósty to podsumowanie. Doktorantka opisuje najważniejsze badania wykonane w pracy, prezentuje wyniki oraz ich analizę. Następnie formułuje najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań.

Do najważniejszych wyników uzyskanych w rozprawie doktorskiej zaliczam:

1. Określenie warunków technicznych syntezy związków międzymetalicznych typu $Tb_{0.27}Dy_{0.73}(Fe_{0.7-x}Ni_xCo_{0.3})_2$. Domieszkowanie układu Fe/Co atomami niklu wykonano po raz pierwszy.
2. Wyznaczenie dla badanych związków temperatur Curie.
3. Wykazanie, że podstawienie atomów niklu w miejsce atomów żelaza silnie wpływa na podstawowe parametry fizyczne układu takie jak pasmowa struktura elektronowa, moment magnetyczny w podsieci metalu przejściowego, temperatury Curie oraz współczynniki magnetostrykcji.

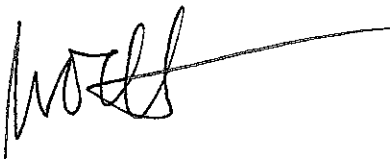
Na szczególne podkreślenie zasługuje kompleksowość przeprowadzonych przez Doktorantkę prac – od złożonej preparatyki próbek, badań rentgenowskich i metalograficznych, poprzez pomiary oporu elektrycznego i magnetostrykcji do obliczeń struktury elektronowej wykonanych z wykorzystaniem pakietu WIEN2k.

W rozprawie pojawiają się drobne błędy, cz też niezręczności językowe jak np.:
str. 25: objętość powinna być wyrażona w \AA^3 ,
str. 33: komentarz 3.3.1: "... silnie maleje jakkolwiek łagodnie nieliniowo ..." dla równania: $-0.992x^2 - 0.231x + 0.645$; jest to stwierdzenie dyskusyjne.
str. 57: rys. 3.33: strzałka dotyczy wartości 0.7 a nie jak zaznaczono na rysunku 0.8.
str. 63, tab. 4.1 oraz str. 70, rysunek 4.7: poprawna jednostka odpowiednio parametru B oraz osi rzędnych to $\Omega\text{m/K}$

Uwagi krytyczne wyrażone w niniejszej recenzji nie wpływają na moją wysoką ocenę merytoryczną rezultatów badań przedstawionych w rozprawie.

Podsumowując należy podkreślić, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska prezentuje wysoki poziom merytoryczny, świadczy o dobrym przygotowaniu teoretycznym Doktorantki jak również potwierdza bardzo dobre opanowanie przez Nią prezentowanych w rozprawie metod badawczych i numerycznych.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca mgr. inż. Moniki Szklarskiej-Łukasik spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w ramach ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, i w związku z tym wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



dr hab. Wiesław Marek Woch