

Pisemna recenzja rozprawy doktorskiej Pana mgr. Piotra Kurzydło pt. „Lokalne uporządkowania spinowe w wybranych silnie anizotropowych związkach międzymetalicznych”

W rozprawie przedstawione są wyniki badań właściwości związków międzymetalicznych typu  $R_2Fe_{14}B$ . Badania przeprowadzono dla serii związków:  $Er_{2-x}Tb_xFe_{14}B$ ,  $Er_{2-x}Ho_xFe_{14}B$ ,  $Er_{2-x}Tm_xFe_{14}B$ ,  $Tm_{2-x}Tb_xFe_{14}B$  i  $Tm_{2-x}Ho_xFe_{14}B$ . Badano głównie lokalne uporządkowanie spinowe oraz charakter i przebieg zmiany przestrzennej orientacji atomowych momentów magnetycznych pod wpływem zmiany temperatury i składu chemicznego danego stopu. Zjawiska te wpływają na wykorzystanie tych stopów do wytwarzania magnesów trwałych. Rozprawa została przygotowana pod kierunkiem prof. dr hab. Antoniego Pędziwiatra. Promotorem pomocniczym był dr Bogdan Bogacz. Do badań wybrano pięć izostrukturnalnych związków typu  $R_2Fe_{14}B$ . Głównym zadaniem było wyznaczenie diagramów uporządkowań spinowych procesu zmiany przestrzennej orientacji atomowych momentów magnetycznych pod wpływem zmian temperatury oraz składu chemicznego w związkach zawierających atomy ziem rzadkich o różnych czynnikach Stevensa. Pomiary wykonano dla następujących związków:  $Er_{2-x}Tb_xFe_{14}B$ ,  $Er_{2-x}Ho_xFe_{14}B$ ,  $Er_{2-x}Tm_xFe_{14}B$ ,  $Tm_{2-x}Tb_xFe_{14}B$  oraz  $Tm_{2-x}Ho_xFe_{14}B$ . Skład chemiczny związków dobierano tak, aby łączyć ze sobą pierwiastki o różnych wartościach parametrów Stevensa. Podstawowe wyniki uzyskano za pomocą spektroskopii Mössbauera uzupełnione o dane z różnicowej kalorymetrii skaningowej, pomiary magnetometryczne i dodatkowo dyfraktometrii rentgenowskiej. Celem rozprawy było opis lokalnego uporządkowania spinów i ich kąтового ustawienia w trakcie reorientacji. Procesy te określają przydatność danego związku, jako materiału do wytwarzania magnesów trwałych. Nie zajmowano się temperaturowymi zależnościami parametrów pól nadsubtelnych. To było przedmiotem wcześniejszych badań prowadzonych w grupie prof. Pędziwiatra. Natomiast przeprowadzono symulację reorientacji momentów magnetycznych w ramach modelu Yamada-Kato. Symulacja przeprowadzona była za pomocą rozszerzonego i uzupełnionego programu komputerowego, którego pierwszą wersję opracował prof. J. Bartolomé z Uniwersytetu w Saragossie.

Próbki były zsyntetyzowane w grupie dr hab. Dariusza Oleszaka z Politechniki Warszawskiej. Struktura krystalograficzna każdej z próbek sprawdzana była za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego PANalytical Empyrean firmy Philips z miedzianą anodą wyposażonego w detektor paskowy. Sprawdzano domieszki obcych faz: głównie Fe oraz tlenków i związków pierwiastków ziem rzadkich. Pomiary Mössbauera przeprowadzono za pomocą spektrometru firmy WissEl. Źródło  $CoRh$  ulokowane było w kriostacie zalewowym, co umożliwiło wykonanie pomiarów w zakresie temperaturowym 5,2-335K. Sterowanie pracą spektrometru oraz kriostatu helowego odbywa się automatycznie lub zdalnie. Obrazy przekazywane są za pomocą dwu kamer. Do akwizycji danych służy program Wissoft 2003. Część programów do analizy danych została przygotowana przez doktoranta. Moment magnetyczny badanych próbek mierzono za pomocą magnetometru SQUID – Quantum Design MPMS – 5XL. Umożliwił on przeprowadzenie pomiarów w zewnętrznym polu magnetycznym do 50 kOe w zakresie temperatur 1,7 do 400K. Pomiary metodą różnicowej kalorymetrii

skaningowej przeprowadzono za pomocą kalorymetru DSC PERKIN\_ELMER PYRIS 1. Mają one charakter uzupełniający. Z różnicy ciepła pobieranego przez próbkę w pojemniku oraz sam pojemnik wyznaczana jest temperatura przejścia fazowego (zmiany orientacji spinów) oraz zmiana entalpii w czasie reorientacji. Na krzywych egzotermicznych związku  $\text{Er}_1\text{Ho}_1\text{Fe}_{14}\text{B}$  widać wierzchołek artefaktu, którego powierzchnia pod krzywą rośnie wraz ze wzrostem szybkości skanowania. Może należało zmniejszyć szybkość skanowania poniżej 50K/min aby wyniki były bardziej przekonujące?

W rozprawie przedstawione są diagramy uporządkowań spinowych badanych związków  $\text{Er}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Er}_{2-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Er}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Tm}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Fe}_{14}\text{B}$  i  $\text{Tm}_{2-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{14}\text{B}$  w całym przedziale zmienności składu ziem rzadkich ( $x = 0 \div 2$ ). Pokazano, że zmiany kształtu widm w przypadku tych związków są rezultatem zmiany reorientacji ustawienia spinów atomów żelaza z planarnego, poprzez kątowe do osiowego. Rezultat ten ma duże znaczenie metodologiczne. W celu wyznaczenia kątów ustawienia spinów w poszczególnych temperaturach danego związku niezbędne było równoczesne opracowanie całego zestawu widm mössbauerowskich. Opracowane takie możliwe było dzięki zastosowaniu cernowskiej procedury minimalizującej MINUIT i komputera o dużej mocy obliczeniowej.

Przeprowadzono symulacje przebiegu reorientacji dla poszczególnych związków w ramach modelu Yamada-Kato. Wyniki dobrze zgadzają się wynikami pomiarów. Szczególnie wyraźnie widać to w związkach serii  $\text{Er}_{2-x}\text{Tm}_x\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Wartości temperatur reorientacji otrzymane z eksperymentu i symulacji są bardzo bliskie.

Stwierdzona zależność temperatury reorientacji od średniej ważonej wartości parametrów Stevensa potwierdza ich wpływ na lokalne uporządkowanie spinów. Z rysunku 6-48 wynika, że nie jest to jedyny czynnik na co słusznie zwraca uwagę doktorant.

Rozprawa jest dość obszerna. Szczegółowo opisano historię badań materiałów magnetycznych. Rozdział ten zawiera ciekawe informacje również o charakterze praktycznym i może być wykorzystany w opracowaniu monograficznym. Szerzej omówione są magnesy typu Nd-Fe-B oraz ich produkcja i aspekty ekonomiczne.

Rozprawa napisana jest w sposób jasny i przejrzysty choć zdarzają się usterki o charakterze technicznym i językowym.

- Numeracja wzorów jest tuż za końcowym zapisem wzoru co utrudnia jego percepcję. Zwykle numeracja jest blisko prawego marginesu.
- Znaki interpunkcyjne przy wzorach zapisane są nie zawsze konsekwentnie i w sposób poprawny.
- Powszechnie znane wzory i określenia stosuje w oryginalny sposób np.:  $h=2\pi\hbar$  str. 47<sub>4</sub>, „... $\alpha$  jest wewnętrznym współczynnikiem konwersji”, str. 49<sub>1</sub> powinno być „... $\alpha$  jest współczynnikiem konwersji wewnętrznej”.
- Rozmiary rysunków nie zawsze są dopasowane do zawartych w nim informacji np. rys. 5-2.
- Nie rozumiem zdania „Niemniej jednak, powszechność zjawiska odrzutu w makroświecie przez ponad 30 lat nie pozwoliła badaczom na przewyżczenie tego codziennego i powszechnego doświadczenia i pójście dalej w swoich badaniach naukowych” str. 47<sup>13</sup>.
- Bibliografia powinna być sporządzona w sposób jednolity. W przypadku czasopism wystarczy zapisanie: roku, tomu i stron. Wybiórcze podawanie numeru (poz. 2, 65, 66, 69, 76, 79, 92, 98 i 99) jest zbędne. Ponadto są usterki w ich zapisie w pozycjach: 39, 48, 85 i 90.
- Zbędnym jest ponowne podawanie wartości współczynników Stevensa w tabelach 6-1, 6-3, 6-5, 6-7 i 6-9 skoro wszystkie są zawarte w tabeli 1-1, wystarczyłyby odnośniki.
- Brak opisu osi na rys. 6-11

Została wykonana przez doktoranta bardzo duża praca obejmująca zarówno badania naukowe jak i prace o charakterze technicznym związane z instalacją spektrometru mössbauerowskiego „Wissoft” na Nowym Kampusie UJ. Doktorant miał znaczący wkład w opracowanie procedury pomiarów z wykorzystaniem zalewowego kriostatu helowego oraz systemu sterowania pomiarami (zastosowaniem zdalnej kontroli), akwizycji i obróbki danych. Wytworzone procedury stanowią załączniki do recenzowanej rozprawy. Będą one podobnie jak sama rozprawa wykorzystywane przez następnych doktorantów. Doceniam bardzo duży wkład naukowy i informatyczno-techniczny Doktoranta. Przed postawieniem wniosku o wyróżnienie powstrzymują mnie liczba tylko dwu Jego publikacji. Rozumiem, że wynika to ze znacznego zaangażowania w przenoszenie infrastruktury badawczej do nowych pomieszczeń.

**Rozprawa z nadwyżką spełnia ustawowe wymagania. Stawiam wniosek o dopuszczenie mgr Piotra Kurzydło do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

*M. Szpakowski*