

Dr hab. Jan Chojcan, prof. UWr.
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki i Astronomii
Uniwersytet Wrocławski
Pl. M.Borna 9
50-204 Wrocław

Wrocław, 5.10.2016

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Piotra Kurzydło
pt.: "Lokalne uporządkowania spinowe w wybranych silnie anizotropowych
związkach międzymetalicznych",

wykonanej pod kierunkiem prof. dr. hab. Antoniego Pędziwiatra
z Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

Rozprawa doktorska mgr. Piotra Kurzydło poświęcona jest zbadaniu procesów elektronowych jakie mają miejsce w wybranych materiałach ferromagnetycznych zawierających związki międzymetaliczne żelaza z niektórymi pierwiastkami ziem rzadkich i borem, podczas zmiany składu chemicznego tych związków oraz zmiany ich temperatury w zakresie nie przekraczającym temperatury Curie. Chodzi o procesy decydujące o przydatności tych materiałów do budowy silnych magnesów trwałych czyli zakończone ustawieniem atomowych momentów magnetycznych równoległym do wyróżnionej osi krystalograficznej. Wiodącą rolę w tych badaniach odgrywa spektroskopia mössbauerowska ^{57}Fe , za pomocą której pozyskiwane są informacje odnośnie oddziaływań nadsubtelnych jąder ^{57}Fe , będących naturalnym składnikiem badanych materiałów przy czym zróżnicowane wartości tych oddziaływań pozwalają sądzić np. o składzie fazowym badanego materiału lub/i populacji atomów żelaza w różnych, nierównoważnych pozycjach krystalograficznych w ramach jednej fazy.

Głównym celem pracy, wynikającym ze wstępu do rozprawy doktorskiej, było wykorzystanie spektroskopii mössbauerowskiej do badań podstawowych a mianowicie pokazania temperaturowych zmian orientacji przestrzennej atomowych momentów magnetycznych w przypadku wybranych związków międzymetalicznych utworzonych z atomów pierwiastków ziem rzadkich, żelaza i boru. Ponieważ wspomniane momenty magnetyczne uwarunkowane są w głównie mierze, spinami elektronów stąd w pracy podczas formułowania celu pojawia się zamiennie pojęcie reorientacji momentów magnetycznych i reorientacji spinów przy czym to drugie określenie występuje w tekście pracy znacznie częściej.

Wybór obiektu badań a także głównej metody badawczej nie został dokonany przypadkowo. Wprawdzie związki międzymetaliczne żelaza z pierwiastkami ziem rzadkich i

borem, badane są od ponad 30. lat a związek $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ zajmuje dominującą pozycję na rynku magnesów trwałych to jednak względy komercyjne powodują, że wspomniane związki są ciągle obiektem zainteresowań znacznej grupy badaczy. W szczególności dąży się do tego by poprzez manipulowanie np. składem chemicznym, nie tylko uzyskać możliwie dużą remanencję i pole koercji ale także wysoką temperaturę Curie oraz niską temperaturę przyjęcia przez atomowe momenty magnetyczne pożądaną (osiową) orientacji co decyduje o zakresie temperatur, w których dany materiał może pracować jako magnes stały. Aby móc świadomie ingerować w wartości powyższych parametrów trzeba umieć śledzić odpowiednie charakterystyki układu zwłaszcza w funkcji jego temperatury. Można tego dokonywać za pomocą różnych technik przy czym w przypadku układów zawierających żelazo metody wykorzystujące sondy mössbauerowskie należą do tych szczególnie skutecznych.

Uwzględniając powyższe tematykę rozprawy uważam za jak najbardziej aktualną a zadanie postawione przed Doktorantem, w świetle wcześniejszych dokonań zespołu prof. Antoniego Pędziwiatra, uważam za określone tak, że można było mieć uzasadnioną nadzieję, iż jego realizacja zakończy się sukcesem.

Rozprawa liczy w sumie 192 strony. Składa się, z części właściwej zawartej na 162. stronach oraz dwóch załączników, stanowiących swoistą instrukcję obsługi mössbauerowskiego stanowiska pomiarowego, które modernizował i z którego korzystał Autor rozprawy podczas swoich prac badawczych. Część właściwa rozprawy podzielona jest na 8 części - rozdziałów. Rozpoczyna się wstępem a kończy podsumowaniem i bibliografią przy czym w pracy nie występuje ostra granica między treściami opartymi na źródłach zewnętrznych oraz tymi wytworzonymi przez Autora w ramach omawianej rozprawy czyli jej układ odbiega nieco od typowego dla doświadczalnych rozpraw doktorskich, charakteryzującego się dwoma zasadniczymi częściami – tą opartą na dostępnej wiedzy literaturowej oraz tą stanowiącą ilustrowany opis bezpośrednich działań oraz przemyśleń własnych Autora a także działań innych podjętych z inspiracji Autora.

Jak już wspomniałem wyżej rozprawa rozpoczyna się wstępem. Jego zawartość to bardzo pomocny, syntetyczny opis tego co zrobiono by osiągnąć cele postawione przed Autorem. Jednak wspomniane cele nie zostały bezpośrednio sformułowane we wstępie. Wynikają one z tego co napisano w dwóch pierwszych akapitach wstępu oraz ostatnim ale nie tylko. Stwierdzenia, które można uznać za ujawniające cel pracy znajdują się też w rozdziale 6 – na początku str. 74, na końcu str. 77 oraz na początku str. 78. Bezpośrednie określenie celów pracy znajduje się dopiero w podsumowaniu na str. 152, czyli czytelnik poznaje cele pracy wówczas gdy już studiowanie pracy ma za sobą. Muszę przyznać, że z takim rozwiązaniem spotykam się po raz pierwszy i nie uważam je za właściwe.

Rozdziały 2., 3. i 4. liczą razem 34 strony. Są to typowe rozdziały oparte na źródłach zewnętrznych, przybliżające czytelnikowi dostępne informacje dotyczące materiałów magnetycznych będących w kręgu zainteresowań Autora oraz model teoretyczny Hamado-Kato, ważny z punktu widzenia celów tej pracy. Wspomniany model pozwala bowiem prognozować te charakterystyki powyższych materiałów, które Autor ma za zadanie wyznaczyć w oparciu o zmierzone widma mössbauerowskie. W szczególności chodzi o kąt Ψ między wektorem magnetyzacji i płaszczyzną krystalograficzną, prostopadłą do wyróżnionej osi krystalograficznej danego materiału. Wartym odnotowania jest fakt, że ta część pracy poza szeregiem złożonych związków matematycznych, których wykorzystanie przez Autora nie jest bezpośrednio widoczne dla czytelnika, zawiera też czytelną ilustrację – rys.4-2, definiującą wspomniany wyżej kąt Ψ . Jak się okazuje ta „definitywna” wiedza ma istotne znaczenie dla dostrzeżenia, że niektóre rezultaty symulacji komputerowych są prezentowane w sposób niezrozumiały lub niezgodny z definicją kąta Ψ .

Rozdział 5. ma 29 stron. Poświęcony jest czterem technikom doświadczalnym wykorzystanym w pracy. Informacje ogólne dotyczące podstaw teoretycznych poszczególnych technik ilustrowane są urządzeniami bezpośrednio użytymi do badań. Ze zrozumiałych względów najwięcej miejsca – prawie 17 stron - poświęcono spektroskopii mössbauerowskiej, głównej metodzie badawczej. Ponieważ technika ta jest mi bardzo bliska stąd nie trudno mi jest spojrzeć szczególnie krytycznie na to co zaprezentował Autor i nagłośnić występujące tu szeroko rozumiane niedomówienia, przejęzyczenia czy potknięcia gramatyczne – np. parametr asymetrii gradientu pola elektrycznego na jądrach mössbauerowskich wcale nie jest dodatnio określony oraz niewiększy od 1 jak to jest napisane na str. 57, taką własność ma jedynie moduł wspomnianego parametru. Uważam jednak, że to na co faktycznie warto zwrócić uwagę dotyczy kolejności pojawiających się w tekście informacji oraz wyboru samych informacji pod kątem ułatwienia czytelnikowi zrozumienia wniosków wyciąganych przez Autora na podstawie obserwacji oraz analizy zmierzonych widm mössbauerowskich. Otóż opis praktycznej realizacji pomiaru widma mössbauerowskiego oraz przykładowe widmo mössbauerowskie czytelnik znajduje dopiero na końcu podrozdziału poświęconego spektroskopii mössbauerowskiej – na str. 61-62, podczas gdy omówienie oddziaływań nadsubtelnych mających istotny wpływ na kształt wspomnianego widma znajduje się kilka stron wcześniej – na str. 54-59, co sprawia, że Autor ilustruje skutki istnienia wspomnianych oddziaływań poprzez zachowanie bliżej nieokreślonej linii widmowej a nie widma mössbauerowskiego, będącego kluczową daną eksperymentalną rozprawy doktorskiej. Ponadto podczas omawiania oddziaływań nadsubtelnych w tym podrozdziale nie poruszono istotnego z punktu widzenia potrzeb tej pracy, przypadku

jednoczesnego występowania oddziaływania kwadrupolowego i magnetycznego prowadzącego do specyficznych, kwadrupolowych przesunięć linii w ramach mössbauerowskiego sekstetu zeemanowskiego. Przesunięcia te zależą między innymi od kąta między osią główną tensora gradientu pola elektrycznego i wektorem indukcji magnetycznej na jądrach mössbauerowskich co jest wykorzystywane do oceny najważniejszego parametru doświadczalnego tej pracy, a mianowicie wspomnianego już wyżej kąta Ψ . Powyższa kwestia zostaje odnotowana przez Autora dopiero w następnym 6. rozdziale, na odległej str. 82 i to w dość oszczędny sposób tj. bez stosownej ilustracji prezentującej wpływ jednoczesnego oddziaływania elektrycznego kwadrupolowego i magnetycznego na poziomy jądrowe nuklidu ^{57}Fe oraz rejestrowane w tej sytuacji widmo mössbauerowskie.

Rozdział 6. jest największy, liczy aż 78 stron czyli prawie tyle co wszystkie pozostałe razem wzięte. Zawiera opis działań jakie zostały podjęte, żeby Autor osiągnął wyznaczone cele badawcze. Działania te dotyczyły w pierwszym rzędzie otrzymania materiału do badań, który stanowiło 5 serii próbek zawierających różne związki międzymetaliczne typu $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ gdzie $\text{R}_2 = \text{Er}_{2-x}\text{Tb}_x$, $\text{Er}_{2-x}\text{Ho}_x$, $\text{Tm}_{2-x}\text{Ho}_x$, $\text{Tm}_{2-x}\text{Tb}_x$ lub $\text{Er}_{2-x}\text{Tm}_x$ przy czym każda z 19. otrzymanych próbek zawierała inny taki związek. W kolejnym kroku dokonano weryfikacji poprawności powyższych działań metodami dyfraktometrii rentgenowskiej oraz określono przedziały temperatur, w których magnetyzacja wspomnianych próbek doznaje zmiany orientacji. W przypadku tego ostatniego oparto się na danych literaturowych lub własnych pomiarach magnetometrycznych oraz kalorymetrycznych. Efektem takiego postępowania było wybranie temperatur z przedziału 5,2-330 K, temperatur różnych dla różnych serii próbek, w których poszczególne próbki charakteryzuje różne ustawienie magnetyzacji względem wyróżnionej osi krystalograficznej a następnie dokonanie pomiaru widm mössbauerowskich dla powyższych próbek będących w wybranych temperaturach. Muszę przyznać, że zaprezentowany rozmach działań zrobił na mnie mocne wrażenie. Staje się to zrozumiałe jeżeli się uwzględni, że dla 19. próbek dokonano średnio po 30 pomiarów widm mössbauerowskich czyli praktycznie u podstaw tej pracy legło ok. 600 widm mössbauerowskich zmierzonych przez Autora. Wszystkie powyższe dane zostały szczegółowo omówione a w przypadku widm mössbauerowskich ^{57}Fe także odpowiednio przetworzone w celu otrzymania użytecznych informacji. To przetworzenie jest nowatorskie, ponieważ dopuszcza możliwość wystąpienia w badanych materiałach kąтового ustawienia magnetyzacji czyli niewspółliniowego ani z kierunkiem wyróżnionej osi krystalograficznej ani z kierunkiem osi prostopadłej do wyróżnionej. Powyższe działanie wymagało odpowiedniej modyfikacji istniejącego programu dopasowującego określony model widma do danych doświadczalnych i to zostało wykonane w ramach tej pracy. W rezultacie

odpowiednich analiz wyznaczono dla zbadanych próbek nie tylko „tradycyjne” parametry oddziaływań nadsubtelnych jąder ^{57}Fe ale także kąt Ψ między wektorem magnetyzacji a płaszczyzną prostopadłą do wyróżnionej osi krystalograficznej. To ostatnie pozwoliło na stworzenie swoistego, unikalnego diagramy uporządkowań spinowych dla każdej zbadanej serii próbek uwzględniającego dane doświadczalne własne oraz innych autorów a także obliczenia teoretyczne przeprowadzone przez Autora w oparciu o model Hamada-Kato.

Rozprawę kończy podsumowanie, w którym Autor zawarł wszystkie osiągnięcia dokonane w ramach omawianej rozprawy. Jest ich sporo ale w tym miejscu poprzestanę na tych, które już nagłośniłem ponieważ uważam je za najważniejsze z punktu widzenia wymogów stawianych pracom doktorskim. Wskazują one na to, że wyznaczony cel pracy został w pełni osiągnięty a niejako przy okazji została udostępniona badaczom, nowa metoda obserwacji procesów elektronowych zachodzących w materii, dająca unikalne informacje poznawcze przynajmniej w przypadku związków ferromagnetycznych typu $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Jeżeli chodzi o kolejność podawania informacji wpływającą na klarowność poruszanych kwestii to o najważniejszych jej mankamentach wypowiedziałem się już wcześniej. W tym miejscu chciałbym się zatrzymać jeszcze na stronie redakcyjnej pracy. Otóż poza zwykłymi błędami literowymi znajduję także określenia, które trudno do nich zaliczyć. Można je być może akceptować w języku mówionym jako żargonowe dla danego środowiska badaczy ale nie w języku piśmianym. Chodzi o takie określenia jak np.

- *model obróbki* danych str.12;
- *najwyższy poziom właściwości* magnetycznych - str. 25;
- *dwoma magnetycznymi spinami* – str.30;
- *Zależność kąta ustawienia atomowych momentów magnetycznych w funkcji* temperatury - str. 43
- U podstaw odkrycia efektu Mössbauera leży zjawisko rezonansu. To pierwotne jest znane nauce *od samego początku* – str. 46
- *alfa jest wewnętrznym współczynnikiem konwersji* – str. 49/50
- w stanie wzbudzonym pozostaje przez *czas równy czasowi życia tau* – str. 50
- *energia wyemitowanego fotonu lub dokładniej kwantu gamma* - str. 50
- skutkuje to odseparowaniem linii spektralnych emisji i absorpcji o *czynniki* $2R_{\text{odr}}$ – str. 51
- Wszelkie *różnice* pomiędzy *stanem s-elektronowym* w źródle i absorbencie skutkują *przesunięciem energii* rezonansowej *przejścia jądrowego* – str. 55
- elektryczne oddziaływanie kwadrupolowe pomiędzy rozkładem ładunku *wokół* jądra atomowego a tensorem gradientu pola elektrycznego – str. 56

- na skutek oddziaływania jądrowego *momentu spinowego* i pola magnetycznego – str. 58
- *amplituda* rozszczepienia jest proporcjonalna do całkowitego pola magnetycznego – str. 58-59
- sieciowy moment orbitalny *wewnątrz* jądra atomowego – str. 60
- przy użyciu lampy rentgenowskiej *miedzianej* o dł. fali 1,54 Å – str.65
- szczelina źródłowa, próbka i szczelina detektora leżą *na jednym okręgu* – str. 66
- jest funkcją *eksponencjalną*, tak jak funkcja falowa swobodnej cząstki – str. 70
- *udział fazy głównej w związku* – str. 76
- *oś główna* V_{zz} tensora EFG – str. 79 i dalsze;
- dopasowanie *danych* teoretycznych do widm eksperymentalnych – str. 83 i dalsze;
- dopasowanie *według* modelu *dwustanowego przeskoku* spinów – str. 86 i dalsze;
- $B = 10$ kOe – str. 113.

Odrębnym problemem są odniesienia do rysunków, nie wprost, co jest naturalne, ale przez podanie numeru w nawiasie okrągłym, przy czym do niektórych rysunków w ogóle nie ma odniesień – np. do rys. 2-4. Dodatkowo opisy na różnych rysunkach nie zawsze są ze sobą zgodne. Dotyczy to przede wszystkim osi kąta reorientacji Ψ . Otóż opis tej osi na rysunkach 6-18 i 6-43 nie koresponduje z definicją powyższego kąta, innymi rysunkami zawierającymi informacje o Ψ oraz stwierdzeniami zawartymi w pracy.

Kończąc swoją wypowiedź, pragnę wyraźnie podkreślić, że powyższe krytyczne uwagi odnośnie pracy nie zmieniają faktu, że w mojej ocenie przedstawiona rozprawa doktorska zawiera bardzo wartościowe i oryginalne wyniki o czym świadczy i to, że część tych wyników weszła w skład 2 artykułów naukowych opublikowanych w czasopiśmie z listy A Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Jednocześnie Autor rozprawy wykazał się odpowiednią wiedzą literaturową, którą właściwie wykorzystał zarówno do określenia celu pracy i sposobów jego realizacji jak i późniejszej interpretacji otrzymanych wyników. Ponadto z ocenianej pracy wynika, że mgr Piotr Kurzydło jest badaczem potrafiącym samodzielnie rozwiązywać istotne problemy naukowe, właściwie dobierając narzędzia badawcze.

Reasumując, moim zdaniem, przedstawiona mi do oceny praca mgr. Piotra Kurzydła pt.: "Lokalne uporządkowania spinowe w wybranych silnie anizotropowych związkach międzymetalicznych", spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (art. 13). Wnoszę o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie uważam, że badania przeprowadzone przez mgr. Piotra Kurzydło należą do wyjątkowo obszernych i owocnych a także unikalnych jeżeli chodzi o wiodącą technikę oraz uzyskane wyniki. Dotyczą bowiem ważnych materiałów magnetycznych o dużym potencjale aplikacyjnym, dla których Doktorant dostarczył istotne informacje poznawcze mogące być wykorzystane w przypadku zastosowań praktycznych tych materiałów. Ponadto badania te były inspiracją do zwiększenia potencjału badawczego jednostki, w której Doktorant pracuje i zaowocowały nowymi rozwiązaniami zarówno w sferze aparaturowej jak i metodologicznej wliczając w to oprogramowanie komputerowe stworzone przez samego Doktoranta. Na uznanie zasługuje też fakt, że te drugie owoce Jego pracy, o przede wszystkim lokalnym znaczeniu, zostały obszernie opisane w dwóch dokumentach, które zostały dołączone do Jego rozprawy doktorskiej w postaci załączników liczących łącznie 30 stron.

Mając powyższe na uwadze wnioskuję o uznanie rozprawy doktorskiej mgr. Piotra Kurzydło za wyróżniającą.

KIEROWNIK
Zakładu Fizyki Medycznej
i Zastosowań Fizyki Jądrowej
Phojcan
dr hab. Jan Chojan, prof. UM