

Doc. dr hab. Bogdan Idzikowski
Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu

Recenzja pracy doktorskiej mgr Katarzyny Rackiej-Dzietko

Temat pracy: Struktura i własności magnetyczne nanocząstek Fe-Cr
w funkcji zawartości chromu

Rozprawa doktorska mgr Katarzyny Rackiej-Dzietko dotyczy stopów magnetycznych Fe-Cr, które posiadają specyficzną budowę. Specyfika ta nie jest związana z rodzajem struktury krystalicznej, ale wiąże się z rozmiarami poszczególnych ziaren w skali nanometrycznej. Uzyskane wyniki analizowane są pod kątem określenia wpływu tej właśnie nanostruktury na właściwości magnetyczne. Praca wpisuje się więc w nowoczesny nurt nanonauki i nanotechnologii. Jednakże nie tylko struktura krystaliczna jest przedmiotem zainteresowania Doktorantki. Recenzowana dysertacja, wykonana pod naukową opieką Pani Doc. dr hab. Anny Ślowskiej-Waniewskiej, opisuje bowiem szeroki zakres zjawisk fizycznych dotyczący badanych faz magnetycznych.

Przedmiotem badań było dziewięć próbek w formie proszku, zawierającego nanocząstki stopu Fe-Cr o zawartości chromu do 83 % atomowych oraz dwie próbki zawierające cząstki stopu o zawartości 47,7 % chromu wygrzewane izotermicznie w próżni w temperaturze 700 K przez 1.5 h. Badano również próbki wygrzane dynamicznie podczas pomiarów magnetycznych (VSM).

Do badań własności strukturalnych wykorzystano dyfrakcję rentgenowską (XRD) transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), dyfrakcję elektronową (ED) i różnicową kalorymetrię skaningową (DSC). Badania właściwości magnetycznych przeprowadzono przy użyciu spektroskopii mössbauerowskiej, zmiennoprądowej podatności magnetycznej i stałoprądowej magnetometrii (VSM).

O dawna wiadomo, że stopy Fe-Cr są bardzo interesującym obiektem badawczym, charakteryzującym się bogactwem faz krystalicznych i magnetycznych. Wiadomo też, że stopy te są składnikami stali nierdzewnych, które znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle z powodów ekonomicznych (niskie koszty produkcji) i przydatnych właściwości antykorozyjnych, mechanicznych, dużej odporności na działanie wysokich temperatur i środowisk

silnie utleniających. Należało się więc spodziewać, że podjęte badania przyniosą potwierdzenie i rozszerzenie wcześniejszych rezultatów oraz analizę wielu właściwości w zależności od rozmiarów ziaren tworzących stop. Badania te mogą być przydatne w podejmowaniu decyzji o ewentualnych zastosowaniach inżynierskich.

Mgr Katarzyna Racka-Dzietko z sukcesem nie tylko powtórzyła wiele z wcześniejszych osiągnięć badawczych, ale również uszczegółowiła niektóre z istniejących wyników. Źle się stało, że w dysertacji zabrakło tabelarycznych zestawień porównawczych wyników własnych z literaturowymi. Jak już wspomniałem, stopy te często znajdują zastosowanie a zdecydowanie brakowało wyników opisujących ich właściwości w funkcji wielkości ziaren (w literaturze brakuje prac kompleksowo traktujących tą problematykę).

Recenzowana praca z bibliografią składa się z 141 stron oraz spisu treści, podziękowań i strony tytułowej. Dysertacja zawiera **czternaście** zasadniczych rozdziałów oraz „Wstęp”, „Podsumowanie” i „Spis publikacji autora”. Spis cytowanej literatury składa się z ^{ze} **166** pozycji, w tym **trzech** artykułów, których współautorką jest mgr K. Racka-Dzietko. Szkoda, że w spisie literatury nie znalazły się wszystkie prace Autorki na ten temat czyli **pięć** artykułów (cytowane są tylko prace bez współautorstwa wytwórcy próbek dra E. Shafranovsky). Tekst ilustruje **70** wykresów, schematów i fotografii a niektóre dane zestawione są w **trzech** tabelach. Szkoda, że dysertacji nie poprzedza wykaz stosowanych w niej oznaczeń.

Właściwości magnetyczne badanych nanocząstek zależą od zawartości Cr w stopie. W związku z tym faktem badane próbki podzielono na trzy grupy zależne od składu chemicznego. Najpierw opisano właściwości cząstek bogatych w żelazo dla $0 \leq x \leq 33,7$, następnie cząstek z $x=47,7$ z dominującą dla tego składu fazą σ oraz cząstek bogatych w chrom $x=83$ (x podano w procentach atomowych).

Po lekturze całości pracy nasuwają się następujące pytania i uwagi:

- Jakie uzasadnienie ma podawanie składu nanocząstek z dokładnością do $\pm 0.01\%$ atomowych? Czy to wynika z przeprowadzonych pomiarów EDXA czy z jakiś oszacowań? Jaki jest błąd pomiarowy (obliczeniowy) w tym przypadku?
- Zależność temperatury blokowania superparamagnetyka od natężenia przykładanego pola magnetycznego $T_B=f(H)$ w eksperymencie ZFC-FC zależy przede wszystkim od wielkości ziaren i ich rozkładu [162]. Jeśli jednak zakładamy istnienie oddziaływań międzycząsteczkowych to powinniśmy używać określenia „temperatura zamrażania”

(freezing temperature). Temperatura blokowania występuje bowiem w systemach superparamagnetycznych, w których z definicji nie istnieją oddziaływania między „super”-momentami poszczególnych cząstek jednodomenowych. Istotne informacje o rozkładzie rozmiarów cząstek umożliwia analiza temperatur, przy których następuje rozwidlenie krzywych ZFC i FC.

- Autorka dysertacji proponuje interpretacje wyników swoich eksperymentów zależnością $T_B = a \exp(-H/b) + c$ (wzór 14.2.28) z trzema parametrami dopasowania a , b , c . Jaki jest sens fizyczny tych parametrów?
- Dlaczego w interpretacji widm mössbauerowskich uwzględniano tylko dwie (lub trzy) składowe? W przypadku fazy σ atomy Fe mogą być przecież rozmieszczone w tetragonalnej komórce elementarnej aż w pięciu nierównoważnych położeniach (grupa przestrzenna $P42/mnm$). Czy we wszystkich z tych położeniach Fe jest paramagnetyczne (T_C wynosi 60 K)?
- Oczywiście wydaje się to, że metoda otrzymywania utlenionych cząstek opisana w dysertacji prowadzi do struktury typu „metaliczny rdzeń – powłoka tlenkowa”. Dziwnie więc brzmi konkluzja na stronie 68 (bez powołania się na literaturowe dane), że może być inaczej.

Praca zredagowana jest bardzo starannie, zawiera niewiele usterek technicznych, wyrażen żargonowych i nieprecyzyjnych zdań, które wypaczają intencje Autorki. Jakość rysunków i wykresów nie budzi moich zastrzeżeń. Unikałbym jednak sformułowań typu „raportowane w literaturze paramagnetyczne właściwości” (str. 74) lub „mielenia w młynku kulowym” (str. 127).

Za nieco niezręcznie uznaję samoocenę pracy dokonaną przez Doktorantkę zamieszczoną na stronie 129: „Niniejsza praca doktorska stanowi także cenne uzupełnienie wiedzy literaturowej...” Większość uzyskanych w ramach recenzowanej pracy wyników ma charakter oryginalny i rzeczywiście stanowi **cenny** (podkreślenie moje) wkład do stanu wiedzy o nanokrystalicznych stopach Fe-Cr”. Recenzentowi nie pozostaje nic innego jak tylko zgodzić się z taką konkluzją.

Mgr Katarzyna Racka-Dzietko przeprowadziła samodzielnie wiele udanych pomiarów magnetycznych i prawidłowo je zinterpretowała. Wykazała również, że potrafi owocnie współpracować z innymi naukowcami w kraju i za granicą, na przykład zapoznała z technikami pomiarowymi dostępnymi w ICMAB-CSIC w Barcelonie. Podczas tego stażu wykonała część pomiarów mössbauerowskich i interpretacji zmierzonych widm.

Za najciekawszy fragment dysertacji uważam opis stabilności termicznej fazy σ , jej transformacji do fazy α oraz pokazanie jak zmieniają się własności magnetyczne układu nanocząstek Fe-Cr o zawartości 47,7 % atomowych Cr podczas tej transformacji. Doktorantka wykazała też, że nanocząstki Fe-Cr dla $x = 0-83$ % atomowych Cr otrzymane metodą naparowywania gazowego są wielofazowe wskutek stabilizacji nierównowagowych faz w temperaturze pokojowej α_1 -FeCr, α_2 -FeCr, σ -FeCr oraz procesu utleniania ich powierzchni. Oczywiście właściwości magnetyczne układów cząstek Fe-Cr są ściśle związane ze strukturą cząstek, zawartością i stanem magnetycznym faz oraz wzajemnym oddziaływaniem międzycząsteczkowym.

Natomiast za najważniejsze osiągnięcie uważam wykazanie, że metastabilna faza σ -FeCr w formie nanocząstek tworzy się dla zawartości chromu 47,7–60,4 % atomowych a transformacja strukturalna ma miejsce w temperaturze około 530 K. Faza ta porządkuje się ferromagnetycznie w temperaturze około 60 K (oszacowany moment magnetyczny wynosi $0,1 \mu\text{Fe}$).

Stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji praca doktorska mgr Katarzyny Rackiej-Dzietko spełnia wszystkie ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim i wnoszę o jej przyjęcie oraz dopuszczenie do publicznej obrony.

Poznań, 2 maja 2007

