

Prof. dr hab. Tomasz Story  
Instytut Fizyki PAN  
w Warszawie

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Rackiej-Dzietko pt.  
„Struktura i właściwości magnetyczne nanocząstek Fe-Cr w funkcji zawartości  
chromu”**

Praca doktorska mgr Katarzyny Rackiej-Dzietko poświęcona jest badaniom właściwości magnetycznych i strukturalnych nanocząstek, materiałów kompozytowych i kryształów masywnych stopów Fe-Cr w bardzo szerokim zakresie zawartości Cr ( $x=0-83$  % at.), pozwalającym na pełną analizę strukturalnego i magnetycznego diagramu fazowego tych materiałów. Tematyka pracy zawiera się w jednym z najważniejszych obecnie kierunków badań materiałów magnetycznych, w którym klasyczne metale i stopy magnetyczne wytwarzane są w postaci nanocząstek o rozmiarach rzędu nanometrów, często otoczonych powłoką tlenkową. Materiały takie oferują szereg nowych możliwości w różnych dziedzinach, np. zapisie magnetycznym, biosensorach czy nowych kompozytowych materiałach konstrukcyjnych. Pełne wykorzystanie tych możliwości wymaga opanowania nowych metod technologicznych wytwarzania i kontroli nanocząstek oraz szczegółowej charakteryzacji strukturalnej i analizy właściwości magnetycznych z uwzględnieniem efektów specyficznych dla nanomagnetyków, np. fluktuacji superparamagnetycznych. Badany w rozprawie układ Fe-Cr charakteryzuje się bogatym fazowym diagramem strukturalnym i magnetycznym, którego pełna weryfikacja doświadczalna dla układów nanocząstek jest ważnym zadaniem technologii i fizyki nowoczesnych materiałów magnetycznych.

Zasadniczym celem pracy doktorskiej mgr Katarzyny Rackiej-Dzietko było określenie wpływu atomów Cr na strukturę oraz właściwości magnetyczne nanocząstek Fe-Cr w szerokim zakresie koncentracji chromu i stworzenie modelu fizycznego tych materiałów z uwzględnieniem: zjawisk powierzchniowych i międzyfazowych, wpływu tlenków Fe i Cr oraz oddziaływań magnetycznych pomiędzy nanocząstkami Fe-Cr. Szczególną uwagę w rozprawie doktorskiej zwrócono na słabo zbadany problem powstawania i właściwości magnetycznych (niekorzystnej aplikacyjnie) fazy  $\sigma$ -FeCr.

Badane materiały zostały wytworzone w Instytucie Chemii Fizycznej RAN w Moskwie oraz (kompozyty) w Instytucie Badań Materiałowych (ICMAB-CSIC) w Barcelonie w ramach współpracy naukowej. Zasadnicze badania magnetometryczne doktorantka wykonała przy wykorzystaniu magnetometru z drgającą próbką (VSM) oraz zmiennie-polowego układu do pomiarów podatności magnetycznej w swoim macierzystym zespole w Oddziale Fizyki Magnetyków IF PAN. Charakteryzację strukturalną nanocząstek i kryształów masywnych wykonano w Barcelonie metodami dyfrakcji rentgenowskiej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Również w tym instytucie wykonano pomiary mossbauerowskie. W pomiarach prowadzonych w Instytucie Badań Materiałowych w Barcelonie doktorantka uczestniczyła w czasie swego krótkoterminowego stażu badawczego.

Rozprawa zawiera część wstępną (rozdziały 1-5), w której podano ogólną charakterystykę badanych materiałów i zjawisk fizycznych wraz z krótkim przedstawieniem celu i zakresu pracy doktorskiej. Omówiono także stosowane przez doktorantkę techniki doświadczalne. W rozdziale 2 podano syntetyczne, dobre omówienie zjawisk charakterystycznych dla nanocząstek magnetycznych, w szczególności problemu fluktuacji superparamagnetycznych. Rozdział 3 poświęcony jest omówieniu diagramu faz krystalicznych i magnetycznego diagramu fazowego masywnych kryształów stopów Fe-Cr ze szczególnym uwzględnieniem tetragonalnej fazy  $\sigma$ -FeCr dla zawartości Cr około 50 % at. oraz obszaru szkła spinowego w stopach bogatych w Cr  $x=81-84$  % at. Przegląd dotychczasowych (nielicznych) danych literaturowych na temat nanocząstek Fe-Cr podano w rozdziale 4.

W rozdziale 6 omówione są metody otrzymywania materiałów będących przedmiotem badań doktorantki: masywnych kryształów Fe i stopów Fe-Cr otrzymanych metodą topienia w piecu indukcyjnym, nanocząstek Fe i Fe-Cr wytworzonych metodą naparowywania gazowego i materiału kompozytowego w postaci nanocząstek Fe w porowatej matrycy SiO<sub>2</sub> (aerogel krzemowy) wytworzonych w procesie „zol-żel”.

Rozdział 7 poświęcony jest omówieniu struktury i właściwości magnetycznych masywnych kryształów Fe-Cr badanych przy wykorzystaniu dyfrakcyjnych pomiarów rentgenowskich, spektroskopii Mossbauera oraz analizy temperaturowej zależności namagnesowania. Podano, w szczególności, zależność temperatury Curie stopów Fe-Cr od zawartości atomów Cr. Materiały te stanowią ważny układ referencyjny w stosunku do nanocząstek Fe-Cr.

W rozdziałach 8-10 przedstawione są ważne wyniki doświadczalnej analizy struktury krystalicznej, składu chemicznego i rozkładu statystycznego rozmiarów nanocząstek Fe-Cr badanych w rozprawie doktorskiej. Szczególnie istotne okazały się omówione w rozdziale 9 wyniki spektroskopowych pomiarów mossbauerowskich reprezentatywnych nanocząstek Fe-Cr: bogatych w Fe, bogatych w Cr i nanocząstek o koncentracji Cr  $x=48$  % at., w których najsilniej uwidacznia się faza  $\sigma$ -FeCr. Analiza widm mossbauerowskich z charakterystycznych sekstetem fazy  $\alpha$ -Fe lub  $\alpha$ -FeCr oraz sekstetem związanym z tlenkami Fe, a także składowych paramagnetycznych widma, pozwoliła na sformułowanie, w rozdziale 10, dla nanocząstek Fe-Cr modelu struktury typu ferromagnetyczny rdzeń - powłoka tlenkowa.

Zasadnicze wyniki badań właściwości magnetycznych stopów Fe-Cr przedstawione są w rozdziałach 11-14. Dla nanocząstek Fe-Cr bogatych w Fe, omówionych w rozdziale 12, obserwuje się efekty zamrażania typu szkła spinowego oraz anizotropię wymiany. Wskazuje to, że w tym zakresie koncentracji Cr zasadnicze znacznie mają oddziaływania pomiędzy nanocząstkami oraz oddziaływania wymienne na granicy ferromagnetyczny rdzeń - tlenki Fe. Dla nanocząstek Fe-Cr bogatych w Cr, omówionych w rozdziale 13, dominującą rolę odgrywają efekty paramagnetyczne związane ze złożoną strukturą fazową tych stopów: obecnością powłok tlenków Cr oraz możliwą separacją fazową fazy  $\alpha$ -FeCr na fazę  $\alpha_1$ -FeCr (bogata w Fe, ferromagnetyczna) i  $\alpha_2$ -FeCr (bogata w Cr, paramagnetyczna). W rozdziale 14 szczegółowo omówione są właściwości fazy  $\sigma$ -FeCr w stopie o zawartości Cr ok. 48 % at., a w szczególności problem stabilności termicznej tej fazy i indukowania procesu transformacji fazowej  $\sigma$ -FeCr  $\rightarrow$   $\alpha$ -FeCr w wyniku wygrzewania nanocząstek.

W rozdziale 15 doktorantka analizuje wpływ ośrodka, w którym znajdują się nanocząstki Fe na ich właściwości magnetyczne. Na podstawie porównania temperaturowych zależności namagnesowania dla „swobodnych” nanocząstek Fe i nanocząstek umieszczonych w porowatej matrycy SiO<sub>2</sub> wnosi się o znacznym wzroście roli efektów fluktuacji termicznych w wyniku ograniczenia zasięgu przestrzennego oddziałujących aglomeratów cząstek (limitowanej strukturą przestrzenną aerogelu krzemowego).

Podsumowanie rozprawy podane jest w rozdziale 16. Spis literatury przedmiotu podany w rozprawie obejmuje 166 pozycji. Na końcu rozprawy zamieszczono spis publikacji (10 pozycji) i prezentacji konferencyjnych (4 pozycje) autorki.

Badania właściwości magnetycznych i struktury krystalicznej stopów Fe-Cr wykonane w ramach recenzowanej pracy doktorskiej przyniosły szereg ciekawych i ważnych rezultatów. Najważniejsze osiągnięcia badawcze pracy doktorskiej Katarzyny Rackiej-Dzietko można krótko podsumować następująco.

1) Przy wykorzystaniu szeregu komplementarnych metod doświadczalnych (magnetometrycznych, dyfrakcyjnych, mikroskopowych i spektroskopowych) szczegółowo zbadano strukturę krystaliczną i właściwości magnetyczne nanocząstek stopów Fe-Cr. Zaproponowano dla tych nanocząstek wiarygodny model fizyczny typu ferromagnetyczny rdzeń – powłoka tlenkowa i określono rolę takich efektów nanomagnetycznych jak relaksacja superparamagnetyczna i oddziaływania międzycząsteczkowe w układach nanocząstek „swobodnych” lub umieszczonych w materiale kompozytowym.

2) Zbadano właściwości magnetyczne i strukturę krystaliczną tetragonalnej fazy  $\sigma$ -FeCr dla zawartości chromu  $x=48$  % at.. Metodą wygrzewania dynamicznego (w piecu magnetometru) i statycznego (w piecu technologicznym) zbadano proces transformacji fazowej  $\sigma$ -FeCr  $\rightarrow$   $\alpha$ -FeCr i wpływ fazy  $\sigma$ -FeCr na oddziaływania pomiędzy nanocząstkami  $\alpha$ -FeCr i superparamagnetyzm tych materiałów.

3) Uzupełniono i zweryfikowano magnetyczny diagram fazowy kryształów masywnych Fe-Cr oraz wyznaczono (dla szerokiego zakresu zawartości Cr) podstawowe parametry charakteryzujące stan ferromagnetyczny stopów Fe-Cr (pole koercji, namagnesowanie nasycenia, stałe anizotropii magnetycznej).

Lektura pracy nasuwa także przedstawione poniżej pewne uwagi krytyczne.

1) W celu wyznaczenia temperatury Curie badanych stopów Fe-Cr (na podstawie analizy temperaturowej zależności namagnesowania) autorka powołuje się na prawo opisujące namagnesowanie w obszarze krytycznym  $\Delta M(T) \sim (1-T/T_C)^\beta$ , dosyć dowolnie jednak zmieniając wykładnik krytyczny  $\beta$ . W niektórych przypadkach postępowanie takie nie spełnia w pełni rygorów stosowalności tego prawa i jest, zdaniem recenzenta, tylko formą funkcjonalnego opisu zależności  $M(T)$ . Sądzę, że w rozprawie sprawa ta powinna być krytyczniej oceniona, nawet jeśli nie jest to dla tej rozprawy zagadnienie pierwszoplanowe. Przykładem słabo uzasadnionego wykorzystania do opisu nanocząstek Fe-Cr zależności znanych dla modelowych magnetyków jest przedstawiony na rysunku 18 (strona 59) opis temperaturowej zależności odwrotności podatności magnetycznej  $1/\chi = H/M$ . Wykreślona prosta wydaje się być raczej styczną do łuku niż dobrze zdefiniowaną linią prostą wymaganą przez prawo Curie-Weissa dla zakresu temperatur  $T > \theta$ .

2) Na stronie 18, w dyskusji modelu anizotropii RAM, długość korelacji magnetycznych jest utożsamiana z zasięgiem oddziaływania wymiany, co nie jest stwierdzeniem precyzyjnym.

Praca napisana jest starannie, prosto i czytelnie i zawiera tylko kilka drobnych potknięć edytorsko-językowych, w szczególności:

1) na stronie 15, w dyskusji czasu relaksacji superparamagnetycznej  $\tau$  znak nierówności pomiędzy  $\tau$  a charakterystycznym czasem pomiaru  $\tau_m$  powinien być odwrotny do podanego w punktach 1 i 2 (relacja ta jest prawidłowo stosowana w dalszej części rozprawy);

2) na stronie 24, na rysunku przedstawiającym diagram fazowy stopów Fe-Cr górna skala osi OX oznaczona „procent wagowy Cr” jest liniowa i identyczna (?) z podstawową osią dolną oznaczoną „procent atomowy Cr”. Skale te powinny jednak odzwierciedlać 7%-wą różnicę mas atomowych Fe i Cr;

3) na stronie 61, określenie „grupa przestrzeni” powinno być zastąpione terminem „grupa przestrzenna” (kryształu).

W swojej pracy doktorskiej mgr K. Racka-Dzietko zrealizowała szeroki program wartościowych, doświadczalnych badań właściwości magnetycznych i struktury krystalicznej magnetycznych nanocząstek Fe-Cr. Zastosowanie zarówno klasycznych technik magnetometrycznych jak i spektroskopii Mossbauera, a także wykonanie szczegółowej analizy struktury krystalicznej i formy nanocząstek pozwoliło na sformułowanie modelu fizycznego bogatej rodziny zjawisk magnetycznych w układzie nanocząstek Fe-Cr i tlenków tych metali. W szczególności wnikliwie zbadano tetraedryczną fazę  $\sigma$ -FeCr. Wskazuje to na dobre opanowanie przez doktorantkę podstawowych metod doświadczalnych stosowanych w badaniach materiałów magnetycznych i umiejętne wykorzystanie innych technik (np. spektroskopowych) poprzez dobrą, zespołową współpracę międzynarodową. Wyniki badawcze uzyskane przez doktorantkę mają już swoje odzwierciedlenie w 5 pracach na temat stopów Fe-Cr opublikowanych w międzynarodowych czasopismach fizycznych. W dwóch pracach doktorantka jest na pierwszym miejscu listy autorów.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Katarzyny Rackiej-Dzietko pt. „Struktura i właściwości magnetyczne nanocząstek Fe-Cr w funkcji zawartości chromu” spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie do jej publicznej obrony.



Tomasz Story