

Prof. dr hab. Tomasz Stobiecki
Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji
Instytut Elektroniki
e-mail: stobieck@agh.edu.pl

Kraków, 03. 03. 2023

Recenzja

pracy doktorskiej mgra inż. Amadeusza Łaszczka

Structural, Magnetic and Micromechanical Properties of Multifunctional Ni-Mn-Ga Heusler Alloys Influenced by Elemental Doping

Promotor: dr hab. Mariusz Hasiak, prof. uczelni

Promotor pomocniczy: prof. dr hab. inż. Jerzy Kaleta

Recenzja pracy doktorskiej o ww. tytule w dziedzinie **nauk inżynieryjno-technicznych** w dyscyplinie naukowej: **inżynieria materiałowa** została opracowana na podstawie uchwały Rady Dyscypliny Naukowej Inżynieria Materiałowa Politechniki Wrocławskiej nr 5/05/RDND13/2022 – 2024 z dnia 21 grudnia 2022 r.

Wybór tematu pracy

Praca doktorska mgra inż. Amadeusza Łaszczka jest pracą eksperymentalną i dotyczy szerokiego wachlarza badań materiałowych stopów Heuslera Ni-Mn-Ga domieszkowanych ferromagnetycznymi metalami przejściowymi Co, Fe i Co-Fe o właściwościach magnetycznej pamięci kształtu (magnetic shape memory alloys MSMA). Choć stopy Heuslera, o czym wspomina doktorant, są badane od 120. lat kiedy to w 1903 roku Friedrich Heusler odkrył, że stop Cu_2MnAl jest ferromagnetyczny w temperaturze pokojowej ($T_c=630\text{K}$) mimo, że nie zawiera pierwiastków ferromagnetycznych (F. Heusler, *Über magnetische Manganlegierungen, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. 5 (1903) 119*). Ta intrygująca własność, wynikająca z charakterystycznej struktury pasmowej tych stopów, to 100 % polaryzacja spinowa na poziomie Fermiego (R.A. de Groot, et al. *New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, Phys Rev Lett. 50 (1983) 2024–2027*). Innymi słowy, tylko elektrony jednego pasma spinowego uczestniczą we właściwościach transportu elektronów takiego półmetal. Ta właściwość jest bardzo pożądana do zaleźnego od spinu transportu elektronów, nowej gałęzi elektroniki zwanej spintroniką. Oprócz NiMnSb to przede wszystkim związki Heuslera na bazie Co_2 (np. Co_2FeSi) cieszą się szczególnym zainteresowaniem ze względu na ich wysokie temperatury Curie, co jest wymogiem koniecznym do integracji z urządzeniami elektroniki opartymi na technologii CMOS. W tym miejscu warto zacytować ostatnio opublikowane przeglądowe prace z zastosowań stopów Heuslera w spintronice: K. Elphick et al. *Heusler alloys for spintronic devices: review on recent development and future perspectives Science and Technology of Advanced Materials, 22, 235–271 (2021)* i A. Hirohata and D. C. Lloyd, *Heusler alloys for metal spintronics MRS Bulletin, 47, 593 (2022)*. Również ostatnio, kiedy rozprawa doktorska mgra Łaszczka była już w opracowaniu redakcyjnym, ukazała się bardzo obszerna przeglądowa publikacja: S. Tavares, K. Yang, M. A. Meyers, *Heusler alloys: Past, properties, new alloys, and prospects, Progress in Materials Science 132 (2023)*

101017, w której autorzy pracy wymieniają kierunki dalszych badań m.in. spintronikę, materiały z pamięcią kształtu, izolatory topologiczne o własnościach półmetalicznych.

Badania nad zastosowaniem stopów Heuslera, w szczególności w elementach pamięci kształtu (której to tematyce jest poświęcona praca doktorska mgra Łaszczka) czyni inżynierię materiałową związków Heuslera bardzo atrakcyjną i ciągle nowoczesną naukowo problematyką pomimo tak długiej historii.

Teza pracy

W rozdziale 1.9 *Aim and scope of thesis* autor rozprawy formułuje cele rozprawy, które sprowadzają się do wytworzenia serii polikrystalicznych stopów na bazie NiMnGa domieszkowanych Co, Fe i Co-Fe w celu przeprowadzenia kompleksowych badań ich własności strukturalnych, termicznych, magnetycznych i mechanicznych. Doktorant próbki stopów poddał różnym warunkom wygrzewania i chłodzenia w celu wyjaśnienia wpływu uporządkowania atomowego na własności MSMA. Uzyskane wyniki badań przeanalizował w odniesieniu do zmian w strukturze elektronowej badanych układów oraz pod kątem możliwości przyszłych zastosowań. Zdefiniowane cele badań pozwoliły autorowi dysertacji sformułować tezę, którą przytaczam w oryginale:

„The author of this thesis states that the proper selection of chemical composition, alloying additions and heat treatment conditions allows for the fabrication of multifunctional NiMnGa-based magnetic shape memory alloys characterized by complex magnetomechanical properties, which could be closely correlated with their intrinsic electronic parameters”.

Tłumaczenie tezy rozprawy:

„Autor niniejszej pracy stwierdza, że odpowiedni dobór składu chemicznego, domieszek stopowych oraz warunków obróbki cieplnej pozwala na wytwarzanie wielofunkcyjnych stopów na bazie NiMnGa z magnetyczną pamięcią kształtu, charakteryzujących się złożonymi właściwościami magnetomechanicznymi, które są ściśle skorelowane z ich strukturą elektronową”.

Do realizacji tej bardzo ambitnej tezy doktorant opracowuje adekwatne do postawionych celów metody wytwarzania próbek stopowych, obróbki termicznej oraz charakteryzacji strukturalnej, termicznej, magnetycznej i mikromechanicznej.

Treść pracy i uwagi ogólne

Przedstawiona rozprawa doktorska liczy 282 strony, napisana jest w języku angielskim ma tradycyjny układ i została podzielona na 4 główne rozdziały: wstęp (1. *Introduction*), metody eksperymentalne (2. *Experimental procedure*), dyskusja wyników (3. *Results and discussion*), wnioski (4. *Conclusions*). Na końcu pracy znajdujemy w załącznikach (*Appendices*) dane krystalograficzne związku Ni₂MnGa, spis rysunków (*List of figures*) i tabel (*List of tables*), zamyka rozprawę bibliografia (*References*) z 554. pozycjami literaturowymi. Praca jest bardzo starannie zredagowana pod kątem stanu wiedzy opisanym we wstępie, podzielonym na 8 podrozdziałów uwzględniającymi najważniejsze własności stopów Ni-Mn-Ga w okresie ostatnich 120 lat. Rozprawa ma charakter monografii z bardzo starannym przeglądem literatury przedmiotu stąd będzie i jest bardzo przydatna młodym współpracownikom z zespołu badawczego prof. Mariusza Hasiaka.

Pragnę podkreślić, wyjątkową staranność i systematyczność opisu własności pod kątem fizyki ciała stałego, metaloznawstwa i teorii stopów, na szczególne podkreślenie zasługują podrozdziały: *1.2 Structure of Ni-Mn-Ga alloys*, *1.3 Phase transformation in Ni-Mn-Ga alloys* i *1.6 Compositional dependence and selective alloying elements*. Omówienie zagadnień fizycznych i materiałoznawczych opisanych w tych podrozdziałach było konieczne dla zrozumienia własności MSMAs stopu Ni-Mn-Ga. Ponadto, aby uzasadnić duże możliwości aplikacyjne stopów Heuslera mgr inż. A. Łaszcz opisał szczegółowo technologie wytwarzania próbek stopów Heuslera (*podrozdział 1.7 Forms of material*) w postaci taśm, mikrodrutów, cienkich warstw, nanoproszków, znajdujących najróżniejsze zastosowania często zależne od formy elementu aplikacyjnego. Z kolei w podrozdziale *1.8 Applications and future prospects* doktorant opisał przykładowe zastosowania: czujnik z wykorzystaniem naprężeń, mikroczujnik hydro-pneumatyczny z wykorzystaniem MSMAs, czujnik magazynowania drgań mechanicznych, chłodziarka magnetokaloryczna, wszystkie na bazie stopu Ni-Mn-Ga.

Rozdział 2. *Experimental procedure* składa się z trzech podrozdziałów dwa z nich dotyczą metod wytwarzania stopów (*2.1 Preparation of alloys*) i próbek określonego kształtu (*2.2 Preparation samples for experiments*), trzeci (*2.3 Experimental methods*) opisu siedmiu metod pomiarowych zastosowanych w badaniach. Jak wynika z opisu metod wytwarzania próbek doktorant bazowy stop $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{32}\text{Ga}_{20}$ domieszkuje podstawiając w miejsce Mn Co, Fe i Co-Fe, i otrzymuje w efekcie następujące układy: $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{32}\text{Ga}_{20}$, $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{31}\text{Ga}_{20}\text{Co}_1$, $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{30}\text{Ga}_{20}\text{Co}_2$, $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{20}\text{Co}_4$, $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{20}\text{Co}_3\text{Fe}_1$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{21}\text{Co}_2\text{Fe}_2$, $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{20}\text{Co}_1\text{Fe}_3$, $\text{Ni}_{48}\text{Mn}_{28}\text{Ga}_{20}\text{Fe}_4$. Otrzymane układy przygotowane z pierwiastków najwyższej czystości poddaje:

- topieniu w celu uzyskania jednorodnych próbek z surowych elementów,
- topieniu a następnie przetapianiu w celu uzyskania cylindrycznych próbek z uprzednio odlanych stopów,
- obróbce cieplnej w temperaturze 1173 K przez 24 godziny, w trzech różnych warunkach chłodzenia: wodą, powietrzem lub w piecu.

Opis zastosowanych zabiegów technologicznych jest bardzo fachowo zredagowany, świadczy o dużym doświadczeniu doktoranta w preparatyce wysokiej jakości i czystości chemicznej jednorodnych próbek stopowych (patrz *Tabela 2.1 zestawienia wyników składu chemicznego i zmian masy przed i po topieniu*) wytworzonych w nowoczesnym piecu łukowym w atmosferze argonu. Ponadto z opisu wynika, systematyczność, staranność, a przede wszystkim świadomość eksperymentatora, że dobre wyniki badań gwarantuje wysoka jakość próbki co jest zaletą zasługującą na podkreślenie dojrzałości, samodzielności naukowej i eksperymentalnej doktoranta.

Staranny opis przygotowania próbek do poszczególnych badań na przykład: próbek proszkowych do dyfrakcyjnych pomiarów rentgenowskich (XRD), szlifowanych przekrojów poprzecznych do mikroskopii polaryzacyjnej, skaningowej mikroskopii elektronowej i analizy chemicznej (SEM-EDX), mikroskopii AFM i nanoindentacji (NHT), czy odciętych kawałków z cylindrycznego pręta do pomiarów magnetycznych metodą VSM oraz kalorymetrycznych (DSC) i magnetograwimetrycznych (M-TG), znajdujemy w podrozdziale *2.2 Preparation of samples for experiments*.

Do udowodnienia postawionej tezy i osiągnięcia założonych celów mgr Łaszcz prawidłowo wybrał metody charakteryzacji wytworzonych próbek wykazując dużą łatwość, a zarazem sprawność w posługiwaniu się różnorodnymi metodami inżynierii materiałowej i fizyki ciała stałego. Opis metod

znajdujemy w 2.3 *Experimental methods*, który został podzielony na metody strukturalne: polaryzacyjna mikroskopia optyczna (2.3.1), skaningowa mikroskopia elektronowa z pomiarem składu chemicznego metodą EDX (2.3.2), rentgenowska dyfrakcja, mikroskopia sił atomowych (AFM) – pomiary zmian strukturalnych na powierzchni o atomowej zdolności rozdzielczej (2.3.4); metody kalorymetryczne (DSC) i termograwimetryczne (2.3.5); metody mechaniczne – badanie twardości powierzchniowej metodą nanoindentacji (2.3.7); metoda magnetometru wibracyjnego do temperaturowych pomiarów namagnesowania i pętli histerezy magnetycznej (2.3.6). Opisy metod są na bardzo wysokim poziomie naukowym zawierającym przede wszystkim istotne wyjaśnienia i procedury postępowania, które doktorant stosował podczas badań.

Wyniki badań i ich analizę doktorant opisał w rozdziale 3. *Results and discussion* (liczącym 115 stron – blisko połowa objętości dysertacji). Opis rozdziału 3. zaczyna od badań strukturalnych (3.1 *Microstructure and crystallography*), metodą optycznej mikroskopii polaryzacyjnej (3.1.1 *Microstructure in macroscale*). W pierwszej kolejności bada zmiany struktury polikrystalicznej (wielkości kryształitów) w obecności faz martenzytycznej i austenitycznej, w domieszkowanych Co, Fe i Co-Fe próbkach bazowego stopu Ni-Mn-Ga poddanych obróbce cieplnej w trzech różnych warunkach chłodzenia: wodą, powietrzem lub w piecu. Badania są ciekawe, wręcz zaskakujące, że posługując się mikroskopią spolaryzowanego światła widzialnego uzyskał bardzo dobry kontrast, widzimy duże kryształy (o rozmiarach od kilku/kilkunastu mikrometrów do milimetrów) również różnice na granicach wydzieleni faz martenzytycznej i austenitycznej, wcześniej zidentyfikowanych pomiarami XRD, w zależności od rodzaju i koncentracji domieszki oraz typu obróbki termicznej i sposobu chłodzenia. Podobne postępowanie, na tych samych próbkach (wypolerowanych tylko mechanicznie), poddanych obserwacji zmian topograficznych powierzchni metodą skaningowej mikroskopii elektronowej SE i BSE (3.1.2 *Microstructure in microscale*) o większej zdolności rozdzielczej, ale znacznie słabszym kontraście prowadzą doktoranta do tych samych wniosków (w przypadku obu metod optycznej i skaningowej) dobrej rozpuszczalności domieszek i stopów jednorodnie monofazowych.

Skład chemiczny próbek doktorant sprawdzał metodą spektroskopii dyspersji energii EDX (2.3.2 *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)*), ostatecznie otrzymał koncentracje takie jak zakładał z dokładnością $\pm 0,5$ at.%. Wyznaczone składy chemiczne wykorzystał do obliczenia dwóch parametrów elektronowych: koncentracji elektronów walencyjnych e/a oraz koncentracji elektronów niezwiązanych Ne/a , które są ważnymi estymatorami własności magneto-termo-strukturalnymi decydującymi o wielkości efektu MSMA domieszkowanych metalami przejściowymi stopów Ni-Mn-Ga.

Za pomocą metody Rietvelda doktorant bardzo starannie przeanalizował widma dyfrakcyjne $\theta-2\theta$ (3.1.4 *X-Ray Crystallography*) wykazał, że w temperaturze pokojowej, stopy $Ni_{48}Mn_{32}Ga_{20}$, $Ni_{48}Mn_{31}Ga_{20}Co_1$, $Ni_{48}Mn_{30}Ga_{20}Co_2$, $Ni_{48}Mn_{28}Ga_{20}Co_1Fe_3$, $Ni_{48}Mn_{28}Ga_{20}Fe_4$ znajdują się w stanie austenitycznym o strukturze kubicznej $Fm\bar{3}m$ ($L2_1$), natomiast $Ni_{48}Mn_{28}Ga_{20}Co_4$, $Ni_{48}Mn_{28}Ga_{20}Co_3Fe_1$ i $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{21}Co_2Fe_2$ martenzytycznym o niemodulowanej strukturze tetragonalnej $I4/mmm$ ($L1_0$). Aby sprawdzić jednorodność fazową wykonał temperaturowe pomiary $\theta-2\theta$ w otoczeniu temperatury przejścia fazowego wykazując, że prawie wszystkie stopy zawierają pewną ilość fazy resztkowej właściwej przemianie martenzytycznej, która ma charakter histerezowy. Pragnę podkreślić, co jest szczególnie naukowo istotne, wykazał że stopy $Ni_{48}Mn_{31}Ga_{20}Co_1$ i $Ni_{48}Mn_{30}Ga_{20}Co_2$ charakteryzują się pięciowarstwowym modulowanym martenzytem, określonym jednoskośną strukturą $P2/m$. Pokazał, że modulacja 5M martenzytu jest w tym przypadku ściśle związana ze składem chemicznym, gdyż

występuje we wszystkich różnie chłodzonych próbkach. Osobiście uważam ten wynik za bardzo ważny, bo jak pokazali w pracy *A. Sozinov et al. Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase Appl. Phys. Lett. 80, 1746 (2002)*; w próbkach monokrystalicznych stopu $\text{Ni}_{48.8}\text{Mn}_{29.7}\text{Ga}_{21.5}$ uzyskali oni 9,5% efekt pamięci kształtu indukowanego polem magnetycznym. Oznacza to, że występowanie modulowanej fazy martenzytycznej istotnie wpływa na efekt MSMAs. Proszę o przedyskutowanie podczas obrony jak dużego efektu MSMAs w swoich próbkach spodziewa się doktorant.

Kolejnymi bardzo istotnymi wnioskami jakie uzyskał doktorant z pomiarów dyfrakcyjnych są różnice w parametrach sieciowych fazy kubicznej i tetragonalnej w uporządkowaniu atomów między stopami chłodzonymi wodą, powietrzem i w piecu. Różnice te są największe dla najwolniej chłodzonych próbek, co jest logiczne, które charakteryzują się mniejszymi zmianami parametrów sieci wraz ze stopniowym wprowadzaniem pierwiastków domieszkujących, niż próbek chłodzonych wodą i powietrzem. Niezależnie od warunków chłodzenia decydującym czynnikiem wpływającym na parametry sieci krystalicznej jest rodzaj i zawartość pierwiastków domieszkujących. Doktorant stwierdził, że Fe i Co mają przeciwstawny wpływ na parametry sieciowe zarówno fazy austenitu, jak i martenzytu, wpływ Co jest znacznie bardziej widoczny niż Fe, co zdaniem autora badań wynika z różnic w ich strukturze elektronów walencyjnych określonych parametrem e/a .

Na zakończenie dyskusji badań XRD proszę o komentarz do badań dyfrakcyjnych na próbkach niesproszkowanych (litych), z których moim zdaniem można oszacować, na podstawie pomiarów odkształcenia stałych sieciowych, względną zmianę objętości komórki elementarnej czyli wyliczyć naprężenia, parametr istotny do oceny własności MSMAs, jak to na przykład pokazał *Z. Y. Wei et al. Magnetostructural martensitic transformations with large volume changes and magneto-strains in all-d-metal Heusler alloys Appl. Phys. Lett. 109, 071904 (2016)*

Mgr inż. A. Łaszcz wykonał badania zmian topograficznych powierzchni próbek mikroskopem sił atomowych (AFM) w trybie kontaktowym (3.1.5 *Topography of austenite and martensite phases*). Uzyskane obrazy topografii są doskonałej jakości co świadczy o dużej sprawności eksperymentalnej doktoranta w posługiwaniu się bardzo czułą i trudną w obsłudze aparaturą. Doktorant zidentyfikował obszary resztkowych faz martenzytycznych w próbkach austenicznych potwierdzając w tym zakresie wyniki XRD. Jednak wyróżniającym się wynikiem Jego analizy są złożone struktury bliźniakowe o zmiennej okresowości bliźniakowania ($100 < \lambda < 1 \mu\text{m}$) oraz różne typy zblźniaczenia takie jak: proste bliźniaki, bliźnięta w bliźniakach lub złożone struktury bliźniaków krzyżujących się. Doktorant dla tych struktur przeprowadził ilościową analizę obrazów AFM, w oparciu o model geometryczny rzeźby profilu, uzyskując bardzo dobrą zgodność pomiędzy kątem zblźniaczenia (2α) zmierzonym z wyliczonym na podstawie stałych sieciowych wyznaczonych z analizy Rietvela (szczegóły w tabeli 3.3).

Po szczegółowych badaniach przejść fazowych metodami strukturalnymi doktorant przystąpił do badań termomagnetycznych za pomocą metod DSC, M-TG i VSM opisanych w rozdziale 3.2 *Martensitic and magnetic transformation* podzielonym na dwa podrozdziały 3.2.1 *Thermal behaviour of phase transitions* i 3.2.2 *Thermomagnetic behaviour*, używając metod powszechnie stosowanych w badaniach przejść fazowych stopów Heuslera. Doktorant wykazał (w 3.2.1), że sekwencja przemian zaczyna się od przemiany martenzytycznej między ferromagnetycznym austenitem a ferromagnetycznym martenzytem, który następnie ulega przemianie magnetycznej do martenzytu

paramagnetycznego w temperaturze Curie znacznie wyższej niż temperatura przemiany martenzytycznej (T_M). Przykładowe przebiegi grzania/chłodzenia DSC i M-TG zilustrował na wykresach (Figs. 3.53 i 3.54) a wartości temperatur przemian fazowych wyznaczył metodą DSC, a temperatury Curie metodą M-TG, dla próbek chłodzonych w wodzie, wyniki zebrał w tabeli 3.4. Z kolei posługując się krzywymi temperaturowych zmian namagnesowania podczas grzania/chłodzenia w polu magnetycznym ($\mu_0H = 10$ mT) wyznaczył, w tym przypadku dla próbek po różnej obróbce chłodzenia temperatury przemiany martenzytycznej (T_M). Wartości temperatur przemian fazowych z metod DSC i namagnesowania (porównanie temperatur) okazały się identyczne (w granicach błędu eksperymentalnego Fig. 3.62) wykazując brak wpływu metody. Pokazał, że wyznaczone temperatury T_M wzrastają monotonicznie wraz ze wzrostem zawartości Co, a następnie nieznacznie spadają wraz ze stopniowym zastępowaniem Co przez Fe. Ponadto pokazał, że różnice warunków chłodzenia mają bardzo niewielki wpływ na temperatury przemian fazowych. Tylko próbki chłodzone w piecu charakteryzowały się nieco wyższą T_M niż odpowiadające im próbki chłodzone wodą lub powietrzem. Doktorant wykazał że w przypadku T_M stosunek e/a zależy od rodzaju domieszki stopowej Co, Fe, Co-Fe oraz od stosunku Ni/Mn (Fig. 3.63).

Mgr inż. A. Łaszcz bardzo sumiennie i systematycznie zbadał zmiany temperatury przemiany martenzytycznej w próbkach poddanych różnym procesom chłodzenia, takiej analizy nie zrobił w przypadku temperatury Curie (być może zostawił sobie ten problem na czas po doktoracie, bo praca jest nad wymiar obszerna). Zwracam uwagę, że temperatura Curie jest czuła na magnetyczne oddziaływania wymienne, krótkozasięgowe uporządkowania atomowe i naprężenia, w szczególności w próbkach stopowych poddanych silnym procesom termicznym w fazie krystalizacji. Dodatkowo interesującym jest jak modulowana faza martenzytyczna będzie zmieniać T_c ?

Doktorant bardzo obszernie i szczegółowo badał namagnesowania nasycenia (M_s), pola koercji (H_c), efektywną anizotropię magnetyczną (K_{eff}) swoich próbek za pomocą magnetometru wibracyjnego (VSM). Na podstawie pętli histerezy magnetyzacji od pola magnetycznego ($\mu_0H = +/-2$ T) wyznaczył dla temperatur 100 K, 320 K i 360 K (tylko dla stopu $Ni_{48}Mn_{28}Ga_{20}Co_4$) zmiany H_c dla fazy martenzytycznej i austenitycznej. Stwierdził, że w zależności od rodzaju stopu H_c martenzytu jest ponad 40 razy większa niż H_c austenitu (Fig. 3.67). Zmiany H_c rejestrują różnice w uporządkowaniu atomów oraz domenowy rozkład namagnesowania pomiędzy różnie chłodzonymi stopami i pokazują, że najwolniej chłodzone próbki charakteryzują się znacznie niższą koercją niż materiały chłodzone wodą i powietrzem. Doktorant słusznie wnioskuje, że szybkość chłodzenia wpływa na mocowanie ścian domenowych, które są silniej przyszpilone na defektach, których jest więcej w próbkach szybciej chłodzonych. Ponadto, zarówno fazy austenitu jak i martenzytu różnią się znacznie pod względem namagnesowania nasycenia i anizotropii efektywnej (ok. 30 % wyższe M_s fazy martenzytu Tab. 3.7, Fig. 3.71). Słusznie doktorant wnioskuje, że ze względu na wysoką anizotropię magnetokrystaliczną struktura martenzytu o niskiej symetrii nasyca się znacznie wolniej niż austenitu o wysokiej symetrii. Bardzo ładnie ilustruje to, moim zdaniem, wykres zależności anizotropii efektywnej (Fig. 3.77) od pola koercji, faza austenityczna charakteryzuje się niskimi wartościami μ_0H_c (do 5 mT), przy anizotropii efektywnej (od $1 \cdot 10^5$ J/m³ do $2 \cdot 10^5$ J/m³), natomiast μ_0H_c fazy martenzytycznej (od 5 mT do 40 mT), efektywna anizotropia (od $4 \cdot 10^5$ J/m³ do $8 \cdot 10^5$ J/m³).

Ostatnie badania jakie przeprowadził doktorant, potrzebne mu do kompletu, to badania mikromechaniczne (3.4 *Micromechanical properties*) metodą nanoindentacji (3.4.1 *Nanoindentation mapping*). Wykonał pomiary: mikrotwardości H_{IT} , modułu sprężystości E_{IT} i względnego współczynnika

energii sprężystości η_{IT} . Badania zilustrował mapami nanoindentacji w obszarze skanowania $210 \mu\text{m} \times 210 \mu\text{m}$ porównując mikromechaniczne właściwości na sąsiadujących krystalitach wykazując w skali mikromagnetycznej istotne różnice (Figs. 3.84 – 3.87). W tym celu, aby zwiększyć dokładność zastosował metody statystyczne. Pokazał, że twardość H_{IT} , jak i moduł sprężystości E_{IT} zmniejszają się wraz ze wzrostem zawartości Co, a rosną ze wzrostem Fe, ale różnice w H_{IT} i E_{IT} , szczególnie dla fazy martenzytycznej, między ziarnami są bardziej znaczące niż zmiany w domieszkowaniu. Co ciekawe i bardzo oryginalne, w mojej opinii, to połączenie efektów bliźniakowania fazy martenzytycznej rejestrowanych techniką AFM i nanoindentacji. Zdaniem doktoranta wpływ elektronów walencyjnych wyrażony stosunkiem e/a uwzględnia wpływ domieszkowania Co i Fe na ocenę mikrotwardości, natomiast model elektronów związanych Ne/a lepiej opisuje moduł sprężystości. Stwierdzenie, cytuje: „...różne szybkości chłodzenia nie wpływają znacząco na badane właściwości mechaniczne. Tylko materiały chłodzone w piecu wykazują nieco niższe wartości H_{IT} i E_{IT} niż odpowiadające im stopy chłodzone wodą i powietrzem...”, wydaje się logiczne bo jak doktorant pokazał w podrozdziale 3.1.4 największe odkształcenia parametrów sieciowych występowały dla próbek szybko chłodzonych, a jak wiadomo z literatury odkształcone ciało stałe ma parametry mechaniczne (w skali atomowej) lepsze od mniej odkształconego. Podsumowując badania mikromechaniczne pragnę podkreślić, że wyniki są niezwykle oryginalne i powinny być jak najszybciej opublikowane.

Rozprawę doktorską mgr inż. Amadeusz Łaszcz kończy bardzo dobrze zredagowanym ogólnym podsumowaniem. Układ treści pracy jest przejrzysty, wzorowany na zagranicznych dysertacjach doktorskich, rozdziały zostały ułożone logicznie, od wprowadzenia w tematykę badanego zagadnienia, przez opis metod badawczych, do wyników badań i konkluzji końcowej. Forma graficzna bardzo staranna. Praca jest bardzo obszerna, w mojej opinii za obszerna, zawiera materiał badawczy na co najmniej dwa doktoraty, trzeba jednak przyznać, że doktorant bardzo dobrze sobie poradził z logicznym powiązaniem wyników z różnych 9. metod badawczych. Nie zauważyłem poważniejszych błędów i pomyłek, jedynie drobne błędy edytorskie, jak na przykład:

- w *List of Abbreviations* autor rozprawy wprowadza tylko skrót EDX Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, który następnie używa wymiennie ze skrótem EDS Energy Dispersive Spectroscopy (np. na stronach 65, 142, 235), którego nie wprowadził do listy, co nie jest błędem pojęciowym, gdyż powszechnie jest on wymiennie stosowany w literaturze, niektórzy autorzy stosują EDX inni EDS,
- str. 182 podrozdział 3.3.2 *M(H) loops* jest Figs. 3.59 - 3.61 powinno być Figs. 3.64 – 3.67
- str. 195 jest Fig. 3.77 – 3.82 powinno być Figs. 3.78 – 3.82
- str. 195 jest from 86 to 96 MPa powinno być GPa.

Uwagi krytyczne i zadane pytania wynikają z zaciekawienia tematyką, mają charakter dyskusji naukowej i nie umniejszają mojej bardzo wysokiej ocenie rozprawy doktorskiej mgra inż. Amadeusza Łaszcz.

Ocena rozprawy i uzasadnienie wyróżnienia

Podsumowując stwierdzam, że praca doktorska mgra inż. Amadeusz Łaszcz pt. *Structural, Magnetic and Micromechanical Properties of Multifunctional Ni-Mn-Ga Heusler Alloys Influenced by Elemental Doping* zawiera bardzo interesujące i oryginalne wyniki, godne szybkiego opublikowania.

Z całą stanowczością chciałbym podkreślić, że teza rozprawy doktorskiej cytując: „...odpowiedni dobór składu chemicznego, domieszek stopowych oraz warunków obróbki cieplnej pozwala na wytwarzanie wielofunkcyjnych stopów na bazie NiMnGa z magnetyczną pamięcią kształtu, charakteryzujących się złożonymi właściwościami magnetomechanicznymi, które są ściśle skorelowane z ich strukturą elektronową” została udowodniona.

Na szczególną podkreślenie zasługują następujące oryginalne wyniki:

- zbadanie różnic w parametrach sieciowych fazy kubicznej i tetragonalnej, za pomocą rentgenowskich pomiarów dyfrakcyjnych, między stopami chłodzonymi wodą, powietrzem i w piecu oraz skorelowanie ich z rodzajem i koncentracją domieszek Co, Fe i Co-Fe oraz ich strukturą elektronową poprzez parametry e/a i Ne/a ,
- opracowanie metody identyfikowania bliźniakowania i modulowania struktur martenzytycznych przy wykorzystaniu mikroskopii AFM,
- wykazanie bardzo silnej anizotropii właściwości mikromechanicznych w obrębie sąsiadujących kryształitów w monofazowych strukturach za pomocą metody nanoindentacyjnego mapowania powierzchni, co pozwala zdaniem doktoranta na przyszłe projektowanie struktur o kierunkowej krystalizacji i zadanych parametrach mechanicznych,
- wykazanie silnego związku pomiędzy anizotropią magnetokrystaliczną i magnetomechaniczną w polikrystalicznych stopach Ni-Mn-Ga domieszkowanych metalami przejściowymi (Co, Fe i Co-Fe) wykazujących efekt magnetycznej pamięci kształtu.

Mgr inż. Amadeusz Łaszcz jest współautorem 15 publikacji odnotowanych w bazie JCR z sumarycznym współczynnikiem wpływu $IF = 41,425$ (9 artykułów ma $IF > 3.0$), a w 4 publikacjach jest pierwszym autorem, są to prace opublikowane w renomowanych czasopismach inżynierii materiałowej takich jak: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2019) dwie prace, po jednej *Journal of Rare Earths* (2019) i *Materials* (2020). Wymienione prace dotyczą między innymi badań bardzo bliskich rozprawie doktorskiej, mianowicie domieszkowania pierwiastkiem ziemi rzadkiej Gd i wczesnego metalu przejściowego Ti stopu Ni-Mn-Ga z magnetyczną pamięcią kształtu.

Biorąc pod uwagę bardzo nowatorskie i oryginalne wyniki badań, ich wnikliwe i krytyczne opracowanie w formie rozprawy doktorskiej napisanej w języku angielskim stawiam wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej pana mgr inż. Amadeusza Łaszcz pt. *Structural, Magnetic and Micromechanical Properties of Multifunctional Ni-Mn-Ga Heusler Alloys Influenced by Elemental Doping*.

Wniosek końcowy

Na podstawie przeprowadzonej oceny rozprawy doktorskiej stwierdzam, że spełnia ona z nadmiarem wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez obowiązujące przepisy. Dlatego biorąc pod uwagę dorobek publikacyjny mgr inż. Amadeusza Łaszcz i bardzo wysoką naukowo ocenę Jego rozprawy doktorskiej uważam, że w myśl ustawy z 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki mgr inż. Amadeusz Łaszcz spełnia wymagania stawiane kandydatom do stopnia naukowego doktora nauk technicznych, w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria materiałowa, wnioskuję o dopuszczenie do publicznej obrony przedstawionej rozprawy oraz stawiam wniosek o jej wyróżnienie.

