

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

magistra Łukasza Dubiela pod tytułem „Elektronowy rezonans magnetyczny w stopach Heuslera $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ ”

Rozprawa doktorska mgra Łukasza Dubiela została wykonana w Kolegium Nauk Przyrodniczych Instytutu Nauk Fizycznych Uniwersytetu Rzeszowskiego pod kierownictwem dra hab. Andrzeja Wala. Rękopis pracy doktorskiej mgra Łukasza Dubiela zawiera 173 strony i składa się z Części wstępnej, Części teoretycznej (Rozdziały 1 – 2), Części badawczej (Rozdziały 3 – 6), Wniosków końcowych, Spisu rysunków, Spisu tabeli i Bibliografii, zawierającej 128 pozycji literaturowych. Struktura pracy jest logiczna i przejrzysta, a proporcje pomiędzy różnymi częściami rękopisu, na ogół, są właściwe. Podsumowania przeprowadzonych eksperymentów, obliczeń i analizy otrzymanych wyników Autor umieścił na końcu każdego z Rozdziałów 3 – 6, zawierających oryginalne rezultaty pracy doktorskiej.

W rozprawie doktorskiej mgra Łukasza Dubiela opisane własności magnetyczne serii stopów Heuslera $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ ($x = 0, 3, 5$), zbadane za pomocą technik elektronowego rezonansu magnetycznego (EMR) i magnetometrii wibracyjnej (VSM) w próbkach w postaci taśm niewygrzewanych, poddanych procesowi starzenia w temperaturze 600 K, wygrzewanych w temperaturze 1173 K oraz w sproszkowanej taśmie o składzie $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$. Szczegółową analize treści recenzowanej pracy doktorskiej i krytyczne uwagi do opisu, opracowania i interpretacji otrzymanych wyników przedstawiam poniżej.

We **Wstępie** rozprawy doktorskiej krótko opisana historia odkrycia, główne wyniki badań struktury krystalograficznej i właściwości magnetycznych stopów Heuslera, zaczynając od 1901 roku do dziś. Stopy Heuslera, których na dziś wiadomo już ponad 1000 różnych składów, wciąż intensywnie badane ze względu na silny związek między ich stechiometrią a właściwościami magnetycznymi. W szczególności odnotowano, że bardzo interesującą jest grupa stopów Ni-Mn-Z, gdzie $Z = (\text{In}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Sb}, \text{Ga})$, w których przy odpowiednio dobranej ilości atomów Z mogie zachodzić martenzytyczne przejście fazowe z wysokotemperaturowego austenitu do

niskotemperaturowego martenzytu. Przy przemianie martenzytycznej zmieniają się odległości między atomami Mn i obniża się ich lokalną symetrię, co powoduje zmianę typu oddziaływania między momentami magnetycznymi Mn w stopach Ni-Mn-Z. W tym przypadku przemiana strukturalna powoduje magnetyczne przejście fazowe drugiego rzędu. Przemiany tego typu w literaturze naukowej jest znane jako przemiany magneto-strukturalne, z którymi jest związane bardzo interesujące zjawiska fizyczne w stopach Heuslera. Obserwowane zjawiska fizyczne w stopach Heuslera (ferromagnetyczny efekt pamięci kształtu, efekty magneto-kaloryczny i odwrotny magneto-kaloryczny, duży magnetoopór, wymienna anizotropia jednokierunkowa) są bardzo korzystne dla praktycznych zastosowań. Odnotowano duże zainteresowanie metamagnetycznymi stopami Heuslera Ni-Co-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn, Sb}$), w szczególności stopami Ni-Mn-In i Ni-Co-Mn-In, jako materiałami z gigantycznym odwrotnym magneto-kalorycznym efektem, które można stosować w chłodnictwie ekologicznym. Na podstawie opublikowanych danych stwierdzono, że w stopach Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Sb}$) o zawartości In lub Sb w przedziale 10 – 16 at.% przemiana martenzytyczna jest dobrze zdefiniowana i temperatura przejścia fazowego obniża się ze wzrostem koncentracji In lub Sb. Opisany też problem kruchości stopów Ni-Mn-In i sposób poprawy ich plastyczności przy dodawaniu kobaltu oraz problem wytwarzania stopów Heuslera Ni-Co-Mn-In w postaci cienkich taśm dla przemysłowego wykorzystania, który do dziś ostatecznie nie rozwiązany.

Na końcu **Części wstępnej** osobnym punktem szczegółowo opisane uzasadnienia przeprowadzonych badań i sformułowany cel pracy doktorskiej, który polega na badaniach własności magnetycznych stopów Heuslera $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ ($x = 0, 3, 5$) w postaci teksturowanych taśm współczesnymi technikami EMR i magnetometrii wibracyjnej oraz na badaniach wpływu zawartości Co, procesów starzenia i obróbki termicznej na temperatury strukturalnych i magnetycznych przejść fazowych i na własności magnetyczne badanych materiałów. Na podstawie opublikowanych prac innych autorów, opisanych w **Części wstępnej**, można stwierdzić, że temat pracy doktorskiej mgra Łukasza Dubiela jest bardzo aktualny jak z naukowego tak i praktycznego punktów widzenia.

W **Rozdziale 1** (Część teoretyczna), który faktycznie jest wprowadzeniem do podjętych badań, krótko, ale wystarczająco informatywnie, opisane klasyfikacja możliwych struktur krystalicznych, charakterystyki krystalograficzne, składy chemiczne, przemiany martenzytyczne i własności magnetyczne stopów Heuslera oraz ich potencjalne zastosowania w technologii i technice współczesnej. Na podstawie opublikowanych danych innych autorów opisane trzy możliwe struktury krystaliczne w stopach Heuslera: 1) pełna struktura Heuslera X_2YZ , grupa przestrzenna – $Fm\bar{3}m$; 2) struktura typu pół-Heuslera XYZ , $F43m$; 3) odwrócona struktura Heuslera, która analogiczna do struktury $CuHg_2Ti$. Szczegółowo opisane i przeanalizowane dane literaturowe, dotyczące osobliwości pierwszych dwóch struktur krystalicznych i składy chemiczne stopów Heuslera. Odnotowano, że w stopach o stechiometrycznym składzie może wystąpić nieporządek, spowodowany wymianą atomów pomiędzy różnymi podsieciami oraz zdefiniowany parameter nieporządku w stopach X_2YZ , który określa ilość atomów Y lub Z wchodzących do innej podsieci. Wyróżnione trzy główne rodzaje struktur w stopach Heuslera, występujących na skutek nieporządku. Przeanalizowane też opublikowane dane o przemianach martenzytycznych w stopach Heuslera przy obniżeniu temperatury i wskazano, że temperaturę przejścia można zmodyfikować przy zmianie koncentracji składników oraz warunków technologicznych wytwarzania i wygrzewania stopów.

W **Rozdziale 1** dobrze opisane i przeanalizowane dane literaturowe dotyczące zjawisk pamięci kształtu, związanych bezpośrednio z przemianą martenzytyczną, indukowaną w procesie chłodzenia. W szczególności opisany ferromagnetyczny efekt pamięci kształtu, który związany z odwracalną przemianą martenzytyczną, indukowaną polem magnetycznym lub rekonfiguracją możliwych orientacji płytek martenzytu. Przeanalizowane opublikowane dane innych autorów o własnościach magnetycznych stopów Heuslera typu Ni-Mn-Z. Odnotowano, że niektóre z nich mają uporządkowanie ferromagnetyczne w pokojowej temperaturze i wykazują własności półmetaliczne i dlatego są potencjalnymi materiałami dla spintroniki. Na dziś ustalono, że typ oddziaływania magnetycznego w tych stopach zależy od pozycji atomów w poszczególnych podsięciach, a główny wkład do magnetyzmu wnoszą

atomy manganu. W szczególności, oddziaływanie pomiędzy Mn w podsieci Mn jest ferromagnetyczne, wtedy jak atomy Mn w podsieci Ni lub In oddziałują antyferromagnetycznie z atomami Mn w podsieci Mn. Odnotowano, że do opisu magnetyzmu w stopach Heuslera stosuje się model Zenera, ale dominujący wkład daje niebezpośrednie oddziaływanie ferromagnetyczne (t.z. podwójne wymienne oddziaływanie) pomiędzy spinami 3*d*- i 4*s*-elektronów przewodnictwa. Dlatego obecnie do opisu zjawisk magnetycznych w stopach Heuslera stosuje się model RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), który jest granicznym przypadkiem podwójnego wymiennego oddziaływania. Opisane w **Rozdziale 1** główne wyniki badań stopów Heuslera innymi autorami, wykorzystane dla porównania z odpowiednimi wynikami, otrzymanymi w pracy doktorskiej i dla ich interpretacji.

W **Rozdziale 2** (Część teoretyczna) wystarczająco dobrze opisane podstawy teoretyczne elektronowego rezonansu magnetycznego, jako głównej metody eksperymentalnej, wykorzystanej w pracy doktorskiej. Na początku tego rozdziału przeprowadzona klasyfikacja metod EMR w zależności od badanych materiałów magnetycznych, w szczególności: elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR) dla paramagnetyków, rezonans ferromagnetyczny (FMR) dla ferromagnetyków i rezonans antyferromagnetyczny (AFMR) dla antyferromagnetyków. W **Rozdziale 2** wystarczająco dobrze opisane zjawisko EPR w ujęciach klasycznym i kwantowym, równania Blocha i ich rozwiązania, zjawisko FMR oraz osobliwości EMR w metalach. Opisanie podstaw teoretycznych współczesnych technik EMR pozwoliło Autorowi zapoznać się z możliwościami ich zastosowania dla badań stopów Heuslera.

W **Rozdziale 3** opisane badane w pracy doktorskiej próbki stopów Heuslera $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ ($x = 0, 3, 5$) oraz konstrukcje i zasady działania spektrometrów EMR i magnetometrów wibracyjnych, jako głównych przyrządów doświadczalnych, wykorzystanych w pracy doktorskiej. Odnotowano, że badane próbki stopów zostały przygotowane w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie (zespół prof. Wojciecha Maziarza). Krótko, ale wystarczająco dobrze, opisane technologia wytwarzania polikrystalicznych taśm $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ ($x = 0, 3, 5$) metodą „melt-spining” i wyniki badań ich morfologii i składu chemicznego w

zespołe prof. Wojciecha Maziarza z wykorzystaniem mikroskopu optycznego, skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) PFEI XL30 ESEM TMP i transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) Tecnai G2 z mikroanalizatorem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX). Odnotowano, że pomiary magnetyzacji badanych próbek zostały wykonane na magnetometrze wibracyjnym 7407 firmy LakeShore ze współudziałem dra Antoniego Żywczaka.

W **Rozdziale 4** zaprezentowane oryginalne wyniki badań metodami EMR spektroskopii i magnetometrii wibracyjnej w zakresie temperatur 325 – 180 K taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ niewygrzewanej (próbka NMI-1), poddanej starzeniu w temperaturze 600 K (próbka NMI-2) i wygrzewanej w temperaturze 1173 K (próbka NMI-3). Zarejestrowane, opracowane i interpretowane temperaturowe zależności widm EMR i magnetyzacji tych próbek oraz zbadana ich mikrostruktura i skład metodą SEM+EDX. Uważam, że do najważniejszych wyników **Rodziału 4** należy odnieść:

- porównawczą analize temperaturowych zależności parametrów linii EMR o kształcie Dysona (pole rezonansowe (B_r), szerokość linii (ΔB), parameter asymetrii (α) i intensywność całkowita) dla trzech próbek (NMI-1, NMI-2, NMI-3) oraz wyznaczenie temperatury Curie dla nich;
- badania wpływu procesów starzenia (próbka NMI-2) i obróbki termicznej (próbka NMI-3), które skutkowało rozdzielenie temperatur przemiany magnetycznej i strukturalnej dla próbki NMI-2 i przesunięcie temperatury Curie o ~ 30 K względem T_C dla próbki NMI-1, co wyniosło odpowiednio 298 K (próbka NMI-2) i 300 K (próbka NMI-3);
- rejestracja w widmach EMR próbek NMI-2 i NMI-3 w temperaturach poniżej T_C linii niskopolowej absorpcji mikrofalowej (low-field microwave absorption – LFMA), co udowodniło uporządkowanie ferromagnetyczne w nich;
- badania SEM+EDX, które pokazali, że obróbka termiczna powoduje zmianę uporządkowania stopu, ale nie wykazali obecności drugiej fazy po wygrzewaniu próbki mimo zmiany morfologii badanych próbek;
- rejestracja i analiza zależności kątowych linii EMR dla próbki NMI-1, z których zostały obliczone główne komponenty g -tensora w temperaturze pokojowej.

W **Rozdziale 5** opisane oryginalne wyniki badań widm EMR i magnetyzacji taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, zarejestrowane w szerokim zakresie temperatur ($80 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$) podczas chłodzenia i ogrzewania próbki *in-situ* (NC3MI-1) i próbki wygrzewanej w temperaturze 1173 K (NC3MI-2). Preanalizowane i porównane widma EMR, własności magnetyczne, mikrostruktura i skład niewygrzewanej (NC3MI-1) i wygrzewanej (NC3MI-2) próbek w postaci taśmy oraz niewygrzewanej sproszkowanej próbki NC3MI-3. Do najważniejszych wyników **Rodziału 5** można odnieść:

- porównawczą analizę temperaturowych zależności parametrów linii EMR kształtu Dysona (B_r , ΔB , α) i wyznaczenie temperatury Curie dla próbek NC3MI-1 i NC3MI-2 z temperaturowej zależności odwrotności intensywności całkowitej linii EMR;
- badania temperaturowych zależności magnetyzacji $M(T)$, jej pochodnej $dM/dT(T)$ i wyznaczenie temperatury Curie oraz temperatur przemiany martenzytycznej i zakończenia przemiany odwrotnej dla próbki NC3MI-1;
- badania sproszkowanej taśmy (NC3MI-3), które pokazały zwiększenie efektywnej głębokości wnikania mikrofal, dobrze dopasowanie krzywą Lorentza symetrycznej linii EMR, obserwowanej w najwyższych temperaturach i jej transformację w linie o kształcie Dysona z małym parametrem asymetrii ($\alpha < 0,3$) przy zmniejszeniu temperatury;
- rejestracja techniką SEM+EDX na powierzchni wygrzewanej taśmy (NC3MI-2) drugiej fazy w formie pasków o składzie ze zwiększoną zawartością kobaltu, która modyfikuje własności magnetyczne i mechaniczne taśmy.

W **Rozdziale 6** zaprezentowane wyniki badań zależności temperaturowych widm EMR i magnetyzacji taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ niewygrzewanej (próbka NC5MI-1) i wygrzewanej w temperaturze 1173 K (próbka NC5MI-2) oraz ich analiza i interpretacja. Dla próbki NC5MI-1 zmierzone zależności kątowe magnetyzacji metodą VSM w temperaturze pokojowej, a dla NC5MI-2 zbadano morfologię techniką SEM+EDX. Najważniejsze wyniki, otrzymane w **Rozdziale 6** to:

- obserwacja uporządkowania ferromagnetycznego na podstawie analizy widm EMR dla dwóch badanych próbek i wykorzystanie warunku FMR Kittela do głównej linii w temperaturach $T < T_C$ dla próbki NC5MI-1 w postaci cienkiej płytki;
- analiza temperaturowych zależności intensywności całkowitej linii EMR i pochodnej magnetyzacji, które udowodnili istnienie przemiany $PM \rightarrow FM$ dla obu taśm mimo tego, że w nich nie zaobserwowano przemiany strukturalnej oraz wyznaczenie T_C dla próbek NC5MI-1 i NC5MI-2 z pomiarów EMR i VSM;
- badania i analiza zależności kątowych magnetyzacji próbki NC5MI-1, które w temperaturze pokojowej pozwolili wykryć jednokierunkową spontaniczną anizotropię, indukowaną oddziaływaniem wymiennym;
- analiza danych SEM, która ujawniła na powierzchni wygrzewanej taśmy NC5MI-2 wydzielienia drugiej fazy na granicy ziaren i badania EDX, które wykazali, że druga faza zawiera znacznie więcej kobaltu niż stop bazowy.

W całości w pracy doktorskiej mgra Łukasza Dubiela bardzo dobrze opisane przeprowadzone badania własności magnetycznych metodami EMR i magnetometrii stopów Heislera o składach $Ni_{50-x}Co_xMn_{35,5}In_{14,5}$ ($x = 0, 3, 5$), jak niogrzewanych tak i ogrzewanych oraz opracowanie wyników i możliwa ich interpretacja. Jeśli chodzi o interpretacji niektórych wątpliwych wyników, to Autor wykorzystał wszystkie dostępne opublikowane prace, żeby te interpretacje były najbardziej prawdopodobne i nie były sprzeczne z interpretacją podobnych danych innymi autorytetnymi autorami.

We **Wstępie i Wnioskach końcowych** odnotowano, że badaniom grup stopów Ni-Mn-In i Ni-Co-Mn-In technikami EMR do dziś było poświęcono mało prac i w większości z nich otrzymane wyniki interpretowane jako FMR w cienkich warstwach lub w proszkach. W związku z tym mam taką główną uwagę: w pracy doktorskiej nie przedyskutowane możliwości i warunki obserwacji sygnałów EPR i FMR od różnowartościowych jonów niklu (Ni^+ , Ni^{2+} , Ni^{3+}) i kobaltu (Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{4+}) w badanych stopach Heuslera $Ni_{50-x}Co_xMn_{35,5}In_{14,5}$ ($x = 0, 3, 5$).

Mam też szereg uwag do rękopisu recenzowanej pracy, dotyczących niedokładnych i nieudanych wyrażeń, błędów w rysunkach, pomyłek w tekście i literówek. Poniżej wymieniam niektóre z tych uwag.

- 1) W zdaniu „Wystąpienie przemiany martenzytycznej obniża ...” (*Wstęp*, str. 2) powinno być słowo „martenzytycznej”.
- 2) We fragmencie tekstu „wpływu obróbki cielnej” (*Cel pracy i uzasadnienie badań*, str. 3) powinno być słowo „cieplnej”.
- 3) W podpisie do *Rysunku 2.1* (*Rozdział 2*, str. 21) słowo „wokół” powtarza się.
- 4) Na *Rysunku 2.3* (*Rozdział 2*, str. 25) krzywa dyspersyjna (χ') i krzywa rezonansowa (χ'') oznaczone jednakowo: χ' .
- 5) Na *Rysunku 2.4* (*Rozdział 2*, str. 27) spinowe poziomy energetyczne E_1 i E_2 powinny być oznaczone tak jak w tekście, czyli E_α i E_β , odpowiednio.
- 6) W zdaniu “Teoria Dysona opiera się na dwóch głównych parametrach parametrach ...” (*Rozdział 2*, str. 33) słowo „parametrach” powtarza się.
- 7) W wyrażeniu „wielkość komory jest w przybliżeniu równa długości zastosowanego promieniowania mikrofalowego” (*Rozdział 3*, str. 44) powinno być napisano “długości fali”.
- 8) Zgodnie z danymi referencyjnymi dla DPPH współczynnik $g = 2,0036 \pm 0,0001$ (patrz na przykład: <https://en.wikipedia.org/wiki/DPPH>), a nie $g = 2,0048$, jak napisano na str. 44 (*Rozdział 3*).
- 9) Nieprawidłowe wyrażenie “zadania jakie ma spełniać rezonator są następujące. Po pierwsze powinien wygenerować wystarczająco duże mikrofalowe pole magnetyczne” (*Rozdział 3*, str. 45), bo rezonator nie generuje, a gromadzi (magazynuje) energię pola mikrofalowego w postaci fali stojącej.
- 10) Nieprawidłowe wyrażenie “W wyniku rezonansu we wnęce rezonansowej powstaje fala stojąca” (*Rozdział 3*, str. 45), bo fala stojąca powstaje we wnęce rezonansowej w wyniku superpozycji fali wchodzącej i fali odbitej, a nie w wyniku rezonansu.

- 11) W podpisie do *Rysunku 3.5 (Rozdział 3, str. 47)* wykorzystane nieudane oznaczenie części spektrometru EMR “E – stała czasowa”, którą trzeba było oznaczyć „E – filtr dolnoprzepustny”, który właśnie charakteryzuje się stałą czasową $\tau = RC$.
- 12) W wyrażeniu „podana drganiom” (*Rozdział 3, str. 47*) powinno być “poddana drganiom”.
- 13) W *Tabeli 3.3 (Rozdział 3, str. 49)* błędnie podany zakres pomiarowy “ $10^{-7} - 10^3$ emu”, bo tu powinno być „ $10^{-7} - 10^3$ emu”.
- 14) W wyrażeniu „ich szerokość z reguły nie przekracza 1 mT [?]” (*Rozdział 4, str. 55*) niema numeru powołania.
- 15) We wzorze (4.1) jest błąd (*Rozdział 4, str. 58*), bo w nim powinno być $\chi^{-1}(T)$, a nie $\chi(T)$.
- 16) Wyrażenie “symetria jednoosiowa, czyli istnieje przynajmniej trójkrotna oś symetrii” (*Rozdział 4, str. 69*) jest niedokładne, bo w ogólnym przypadku symetria jednoosiowa może mieć wydzieloną nie tylko trójkrotną oś symetrii.
- 17) Nie wszyscy oznaczenia kierunków wektora pola magnetycznego (B_1, B_2, B_3) dla poszczególnych ustawień próbki w trakcie pomiarów (*Rysunek 4.12, str. 66*) odpowiadają oznaczeniom orientacji próbki względem wektora pola B na zależnościach kątowych (*Rysunek 4.13, str. 67 i Rysunek 4.14, str. 69*).
- 18) W zdaniu „W widmie EMR zarejestrowanym w przedziale temperatur $T > T_C$ dla taśmy NMI-2 widoczne są natomiast dwie dobrze rozdzielone linie” (*Rozdział 4, str. 87*) powinno być „taśmy NMI-3”.
- 19) W wyrażeniu „relaksacji typu Korrinaga” (*Rozdział 6, str. 133*) powinno być „relaksacji typu Korringa”.
- 20) We wzorze (6.1) (*Rozdział 6, str. 136*) zamiast ω powinno być ω_0 , oraz inne podobne błędy językowe i literówki.

Podsumowując, niezależnie od wymienionych powyżej uwag i małoistotnych błędów językowych i literówek, rozprawę doktorską magistra Łukasza Dubiela p.t. „Elektronowy rezonans magnetyczny w stopach Heuslera $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35.5}\text{In}_{14.5}$ ” oceniam bardzo dobrze. Recenzowana praca doktorska jest szczegółowym raportem z badań obejmujących wiele eksperymentów, realizowanych z wykorzystaniem współczesnych metod spektroskopii EMR (EPR i FMR), pomiarów magnetycznych metodą VSM oraz obliczeń i ocen teoretycznych, które wnoszą istotny wkład do dziedziny fizyki metamateriałów magnetycznych, w szczególności stopów Heuslera. Wkład Autora polega na opracowaniu i analizie doświadczalnych danych spektroskopii EMR, magnetometrii wibracyjnej i SEM+EDX, otrzymanych w czasie wykonania pracy doktorskiej. Większość eksperymentów, opracowań i obliczeń, przedstawionych w pracy doktorskiej, Autor zrobił osobiście. Warto zauważyć, że na wystarczająco dobrym poziomie były zrobione opracowanie, analiza oraz interpretacja wyników doświadczalnych z wykorzystaniem jak klasycznych tak i współczesnych modeli krystalograficznych i magnetycznych struktur dla badanych stopów Heuslera. Otrzymane i zaprezentowane w doktoracie wyniki są oryginalne i wcześniej nie były badane i opublikowane innymi autorami. O wysokim poziomie otrzymanych w doktoracie wyników świadczą też 3 artykuły, opublikowane w czasopismach z Listy Filadelfijskiej. Na podstawie przedstawionej recenzji uważam, że rozprawa doktorska magistra Łukasza Dubiela spełnia wymagania obowiązującej ustawy o stopniach naukowych. W związku z tym z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenie magistra Łukasza Dubiela do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lwów, dnia 29 kwietnia 2020 r.

Dr hab. Bohdan Padlyak,
prof. UZ, kierownik Zakładu
Spektroskopii Materiałów
Funkcjonalnych

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

magistra Łukasza Dubiela pod tytułem „Elektronowy rezonans magnetyczny w stopach Heuslera $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ ”

Rozprawa doktorska mgra Łukasza Dubiela została wykonana w Kolegium Nauk Przyrodniczych Instytutu Nauk Fizycznych Uniwersytetu Rzeszowskiego pod kierownictwem dra hab. Andrzeja Wala. Rękopis pracy doktorskiej mgra Łukasza Dubiela zawiera 173 strony i składa się z Części wstępnej, Części teoretycznej (Rozdziały 1 – 2), Części badawczej (Rozdziały 3 – 6), Wniosków końcowych, Spisu rysunków, Spisu tabeli i Bibliografii, zawierającej 128 pozycji literaturowych. Struktura pracy jest logiczna i przejrzysta, a proporcje pomiędzy różnymi częściami rękopisu, na ogół, są właściwe. Podsumowania przeprowadzonych eksperymentów, obliczeń i analizy otrzymanych wyników Autor umieścił na końcu każdego z Rozdziałów 3 – 6, zawierających oryginalne rezultaty pracy doktorskiej.

W rozprawie doktorskiej mgra Łukasza Dubiela opisane własności magnetyczne serii stopów Heuslera $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ ($x = 0, 3, 5$), zbadane za pomocą technik elektronowego rezonansu magnetycznego (EMR) i magnetometrii wibracyjnej (VSM) w próbkach w postaci taśm niewygrzewanych, poddanych procesowi starzenia w temperaturze 600 K, wygrzewanych w temperaturze 1173 K oraz w sproszkowanej taśmie o składzie $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$. Szczegółową analize treści recenzowanej pracy doktorskiej i krytyczne uwagi do opisu, opracowania i interpretacji otrzymanych wyników przedstawiam poniżej.

We **Wstępie** rozprawy doktorskiej krótko opisana historia odkrycia, główne wyniki badań struktury krystalograficznej i właściwości magnetycznych stopów Heuslera, zaczynając od 1901 roku do dziś. Stopy Heuslera, których na dziś wiadomo już ponad 1000 różnych składów, wciąż intensywnie badane ze względu na silny związek między ich stechiometrią a właściwościami magnetycznymi. W szczególności odnotowano, że bardzo interesującą jest grupa stopów Ni-Mn-Z, gdzie $Z = (\text{In}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Sb}, \text{Ga})$, w których przy odpowiednio dobranej ilości atomów Z mogie zachodzić martenzytyczne przejście fazowe z wysokotemperaturowego austenitu do

niskotemperaturowego martenzytu. Przy przemianie martenzytycznej zmieniają się odległości między atomami Mn i obniża się ich lokalną symetrię, co powoduje zmianę typu oddziaływania między momentami magnetycznymi Mn w stopach Ni-Mn-Z. W tym przypadku przemiana strukturalna powoduje magnetyczne przejście fazowe drugiego rzędu. Przemiany tego typu w literaturze naukowej jest znane jako przemiany magneto-strukturalne, z którymi jest związane bardzo interesujące zjawiska fizyczne w stopach Heuslera. Obserwowane zjawiska fizyczne w stopach Heuslera (ferromagnetyczny efekt pamięci kształtu, efekty magneto-kaloryczny i odwrotny magneto-kaloryczny, duży magnetoopór, wymienna anizotropia jednokierunkowa) są bardzo korzystne dla praktycznych zastosowań. Odnotowano duże zainteresowanie metamagnetycznymi stopami Heuslera Ni-Co-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn, Sb}$), w szczególności stopami Ni-Mn-In i Ni-Co-Mn-In, jako materiałami z gigantycznym odwrotnym magneto-kalorycznym efektem, które można stosować w chłodnictwie ekologicznym. Na podstawie opublikowanych danych stwierdzono, że w stopach Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Sb}$) o zawartości In lub Sb w przedziale 10 – 16 at.% przemiana martenzytyczna jest dobrze zdefiniowana i temperatura przejścia fazowego obniża się ze wzrostem koncentracji In lub Sb. Opisany też problem kruchości stopów Ni-Mn-In i sposób poprawy ich plastyczności przy dodawaniu kobaltu oraz problem wytwarzania stopów Heuslera Ni-Co-Mn-In w postaci cienkich taśm dla przemysłowego wykorzystania, który do dziś ostatecznie nie rozwiązany.

Na końcu **Części wstępnej** osobnym punktem szczegółowo opisane uzasadnienia przeprowadzonych badań i sformułowany cel pracy doktorskiej, który polega na badaniach własności magnetycznych stopów Heuslera $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ ($x = 0, 3, 5$) w postaci teksturowanych taśm współczesnymi technikami EMR i magnetometrii wibracyjnej oraz na badaniach wpływu zawartości Co, procesów starzenia i obróbki termicznej na temperatury strukturalnych i magnetycznych przejść fazowych i na własności magnetyczne badanych materiałów. Na podstawie opublikowanych prac innych autorów, opisanych w **Części wstępnej**, można stwierdzić, że temat pracy doktorskiej mgra Łukasza Dubiela jest bardzo aktualny jak z naukowego tak i praktycznego punktów widzenia.

W **Rozdziale 1** (Część teoretyczna), który faktycznie jest wprowadzeniem do podjętych badań, krótko, ale wystarczająco informatywnie, opisane klasyfikacja możliwych struktur krystalicznych, charakterystyki krystalograficzne, składy chemiczne, przemiany martenzytyczne i własności magnetyczne stopów Heuslera oraz ich potencjalne zastosowania w technologii i technice współczesnej. Na podstawie opublikowanych danych innych autorów opisane trzy możliwe struktury krystaliczne w stopach Heuslera: 1) pełna struktura Heuslera X_2YZ , grupa przestrzenna – $Fm\bar{3}m$; 2) struktura typu pół-Heuslera XYZ , $F43m$; 3) odwrócona struktura Heuslera, która analogiczna do struktury $CuHg_2Ti$. Szczegółowo opisane i przeanalizowane dane literaturowe, dotyczące osobliwości pierwszych dwóch struktur krystalicznych i składy chemiczne stopów Heuslera. Odnotowano, że w stopach o stechiometrycznym składzie może wystąpić nieporządek, spowodowany wymianą atomów pomiędzy różnymi podsieciami oraz zdefiniowany parameter nieporządku w stopach X_2YZ , który określa ilość atomów Y lub Z wchodzących do innej podsieci. Wyróżnione trzy główne rodzaje struktur w stopach Heuslera, występujących na skutek nieporządku. Przeanalizowane też opublikowane dane o przemianach martenzytycznych w stopach Heuslera przy obniżeniu temperatury i wskazano, że temperaturę przejścia można zmodyfikować przy zmianie koncentracji składników oraz warunków technologicznych wytwarzania i wygrzewania stopów.

W **Rozdziale 1** dobrze opisane i przeanalizowane dane literaturowe dotyczące zjawisk pamięci kształtu, związanych bezpośrednio z przemianą martenzytyczną, indukowaną w procesie chłodzenia. W szczególności opisany ferromagnetyczny efekt pamięci kształtu, który związany z odwracalną przemianą martenzytyczną, indukowaną polem magnetycznym lub rekonfiguracją możliwych orientacji płytek martenzytu. Przeanalizowane opublikowane dane innych autorów o własnościach magnetycznych stopów Heuslera typu Ni-Mn-Z. Odnotowano, że niektóre z nich mają uporządkowanie ferromagnetyczne w pokojowej temperaturze i wykazują własności półmetaliczne i dlatego są potencjalnymi materiałami dla spintroniki. Na dziś ustalono, że typ oddziaływania magnetycznego w tych stopach zależy od pozycji atomów w poszczególnych podsieciach, a główny wkład do magnetyzmu wnoszą

atomy manganu. W szczególności, oddziaływanie pomiędzy Mn w podsieci Mn jest ferromagnetyczne, wtedy jak atomy Mn w podsieci Ni lub In oddziałują antyferromagnetycznie z atomami Mn w podsieci Mn. Odnotowano, że do opisu magnetyzmu w stopach Heuslera stosuje się model Zenera, ale dominujący wkład daje niebezpośrednie oddziaływanie ferromagnetyczne (t.z. podwójne wymienne oddziaływanie) pomiędzy spinami 3*d*- i 4*s*-elektronów przewodnictwa. Dlatego obecnie do opisu zjawisk magnetycznych w stopach Heuslera stosuje się model RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), który jest granicznym przypadkiem podwójnego wymiennego oddziaływania. Opisane w **Rozdziale 1** główne wyniki badań stopów Heuslera innymi autorami, wykorzystane dla porównania z odpowiednimi wynikami, otrzymanymi w pracy doktorskiej i dla ich interpretacji.

W **Rozdziale 2** (Część teoretyczna) wystarczająco dobrze opisane podstawy teoretyczne elektronowego rezonansu magnetycznego, jako głównej metody eksperymentalnej, wykorzystanej w pracy doktorskiej. Na początku tego rozdziału przeprowadzona klasyfikacja metod EMR w zależności od badanych materiałów magnetycznych, w szczególności: elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR) dla paramagnetyków, rezonans ferromagnetyczny (FMR) dla ferromagnetyków i rezonans antyferromagnetyczny (AFMR) dla antyferromagnetyków. W **Rozdziale 2** wystarczająco dobrze opisane zjawisko EPR w ujęciach klasycznym i kwantowym, równania Blocha i ich rozwiązania, zjawisko FMR oraz osobliwości EMR w metalach. Opisanie podstaw teoretycznych współczesnych technik EMR pozwoliło Autorowi zapoznać się z możliwościami ich zastosowania dla badań stopów Heuslera.

W **Rozdziale 3** opisane badane w pracy doktorskiej próbki stopów Heuslera $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ ($x = 0, 3, 5$) oraz konstrukcje i zasady działania spektrometrów EMR i magnetometrów wibracyjnych, jako głównych przyrządów doświadczalnych, wykorzystanych w pracy doktorskiej. Odnotowano, że badane próbki stopów zostały przygotowane w Instytucie Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie (zespół prof. Wojciecha Maziarza). Krótko, ale wystarczająco dobrze, opisane technologia wytwarzania polikrystalicznych taśm $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ ($x = 0, 3, 5$) metodą „melt-spining” i wyniki badań ich morfologii i składu chemicznego w

zespole prof. Wojciecha Maziarza z wykorzystaniem mikroskopu optycznego, skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) PFEI XL30 ESEM TMP i transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) Tecnai G2 z mikroanalizatorem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX). Odnotowano, że pomiary magnetyzacji badanych próbek zostały wykonane na magnetometrze wibracyjnym 7407 firmy LakeShore ze współudziałem dra Antoniego Żywczaka.

W **Rozdziale 4** zaprezentowane oryginalne wyniki badań metodami EMR spektroskopii i magnetometrii wibracyjnej w zakresie temperatur 325 – 180 K taśmy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ niewygrzewanej (próbka NMI-1), poddanej starzeniu w temperaturze 600 K (próbka NMI-2) i wygrzewanej w temperaturze 1173 K (próbka NMI-3). Zarejestrowane, opracowane i interpretowane temperaturowe zależności widm EMR i magnetyzacji tych próbek oraz zbadana ich mikrostruktura i skład metodą SEM+EDX. Uważam, że do najważniejszych wyników **Rodziału 4** należy odnieść:

- porównawczą analize temperaturowych zależności parametrów linii EMR o kształcie Dysona (pole rezonansowe (B_r), szerokość linii (ΔB), parameter asymetrii (α) i intensywność całkowita) dla trzech próbek (NMI-1, NMI-2, NMI-3) oraz wyznaczenie temperatury Curie dla nich;
- badania wpływu procesów starzenia (próbka NMI-2) i obróbki termicznej (próbka NMI-3), które skutkowało rozdzielenie temperatur przemiany magnetycznej i strukturalnej dla próbki NMI-2 i przesunięcie temperatury Curie o ~ 30 K względem T_C dla próbki NMI-1, co wyniosło odpowiednio 298 K (próbka NMI-2) i 300 K (próbka NMI-3);
- rejestracja w widmach EMR próbek NMI-2 i NMI-3 w temperaturach poniżej T_C linii niskopolewej absorpcji mikrofalowej (low-field microwave absorption – LFMA), co udowodniło uporządkowanie ferromagnetyczne w nich;
- badania SEM+EDX, które pokazali, że obróbka termiczna powoduje zmianę uporządkowania stopu, ale nie wykazała obecności drugiej fazy po wygrzewaniu próbki mimo zmiany morfologii badanych próbek;
- rejestracja i analiza zależności kątowych linii EMR dla próbki NMI-1, z których zostały obliczone główne komponenty g -tensora w temperaturze pokojowej.

W **Rozdziale 5** opisane oryginalne wyniki badań widm EMR i magnetyzacji taśmy $\text{Ni}_{47}\text{Co}_3\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$, zarejestrowane w szerokim zakresie temperatur ($80 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$) podczas chłodzenia i ogrzewania próbki *in-situ* (NC3MI-1) i próbki wygrzewanej w temperaturze 1173 K (NC3MI-2). Preanalizowane i porównane widma EMR, własności magnetyczne, mikrostruktura i skład niewygrzewanej (NC3MI-1) i wygrzewanej (NC3MI-2) próbek w postaci taśmy oraz niewygrzewanej sproszkowanej próbki NC3MI-3. Do najważniejszych wyników **Rodziału 5** można odnieść:

- porównawczą analize temperaturowych zależności parametrów linii EMR kształtu Dysona ($B_r, \Delta B, \alpha$) i wyznaczenie temperatury Curie dla próbek NC3MI-1 i NC3MI-2 z temperaturowej zależności odwrotności intensywności całkowitej linii EMR;
- badania temperaturowych zależności magnetyzacji $M(T)$, jej pochodnej $dM/dT(T)$ i wyznaczenie temperatury Curie oraz temperatur przemiany martenzytycznej i zakończenia przemiany odwrotnej dla próbki NC3MI-1;
- badania sproszkowanej taśmy (NC3MI-3), które pokazali zwiększenie efektywnej głębokości wnikania mikrofali, dobrze dopasowanie krzywą Lorentza symetrycznej linii EMR, obserwowanej w najwyższych temperaturach i jej transformację w linie o kształcie Dysona z małym parametrem asymetrii ($\alpha < 0,3$) przy zmniejszeniu temperatury;
- rejestracja techniką SEM+EDX na powierzchni wygrzanej taśmy (NC3MI-2) drugiej fazy w formie pasków o składzie ze zwiększoną zawartością kobaltu, która modyfikuje własności magnetyczne i mechaniczne taśmy.

W **Rozdziale 6** zaprezentowane wyniki badań zależności temperaturowych widm EMR i magnetyzacji taśmy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ niewygrzewanej (próbka NC5MI-1) i wygrzewanej w temperaturze 1173 K (próbka NC5MI-2) oraz ich analiza i interpretacja. Dla próbki NC5MI-1 zmierzone zależności kątowe magnetyzacji metodą VSM w temperaturze pokojowej, a dla NC5MI-2 zbadano morfologię techniką SEM+EDX. Najważniejsze wyniki, otrzymane w **Rozdziale 6** to:

- obserwacja uporządkowania ferromagnetycznego na podstawie analizy widm EMR dla dwóch badanych próbek i wykorzystanie warunku FMR Kittela do głównej linii w temperaturach $T < T_C$ dla próbki NC5MI-1 w postaci cienkiej płytki;
- analiza temperaturowych zależności intensywności całkowitej linii EMR i pochodnej magnetyzacji, które udowodnili istnienie przemiany $PM \rightarrow FM$ dla obu taśm mimo tego, że w nich nie zaobserwowano przemiany strukturalnej oraz wyznaczenie T_C dla próbek NC5MI-1 i NC5MI-2 z pomiarów EMR i VSM;
- badania i analiza zależności kątowych magnetyzacji próbki NC5MI-1, które w temperaturze pokojowej pozwolili wykryć jednokierunkową spontaniczną anizotropię, indukowaną oddziaływaniem wymiennym;
- analiza danych SEM, która ujawniła na powierzchni wygrzewanej taśmy NC5MI-2 wydzielania drugiej fazy na granicy ziaren i badania EDX, które wykazali, że druga faza zawiera znacznie więcej kobaltu niż stop bazowy.

W całości w pracy doktorskiej mgra Łukasza Dubiela bardzo dobrze opisane przeprowadzone badania własności magnetycznych metodami EMR i magnetometrii stopów Heislera o składach $Ni_{50-x}Co_xMn_{35,5}In_{14,5}$ ($x = 0, 3, 5$), jak niogrzewanych tak i ogrzewanych oraz opracowanie wyników i możliwa ich interpretacja. Jeśli chodzi o interpretacji niektórych wątpliwych wyników, to Autor wykorzystał wszystkie dostępne opublikowane prace, żeby te interpretacje były najbardziej prawdopodobne i nie były sprzeczne z interpretacją podobnych danych innymi autorytetnymi autorami.

We **Wstępie** i **Wnioskach końcowych** odnotowano, że badaniom grup stopów Ni-Mn-In i Ni-Co-Mn-In technikami EMR do dziś było poświęcono mało prac i w większości z nich otrzymane wyniki interpretowane jako FMR w cienkich warstwach lub w proszkach. W związku z tym mam taką główną uwagę: w pracy doktorskiej nie przedyskutowane możliwości i warunki obserwacji sygnałów EPR i FMR od różnowartościowych jonów niklu (Ni^+ , Ni^{2+} , Ni^{3+}) i kobaltu (Co^{2+} , Co^{3+} , Co^{4+}) w badanych stopach Heuslera $Ni_{50-x}Co_xMn_{35,5}In_{14,5}$ ($x = 0, 3, 5$).

Mam też szereg uwag do rękopisu recenzowanej pracy, dotyczących niedokładnych i nieudanych wyrażeń, błędów w rysunkach, pomyłek w tekście i literówek. Poniżej wymieniam niektóre z tych uwag.

- 1) W zdaniu „Wystąpienie przemiany martenzytycznej obniża ...” (*Wstęp*, str. 2) powinno być słowo „martenzytycznej”.
- 2) We fragmencie tekstu „wpływu obróbki cielnej” (*Cel pracy i uzasadnienie badań*, str. 3) powinno być słowo „cieplnej”.
- 3) W podpisie do *Rysunku 2.1* (*Rozdział 2*, str. 21) słowo „wokół” powtarza się.
- 4) Na *Rysunku 2.3* (*Rozdział 2*, str. 25) krzywa dyspersyjna (χ') i krzywa rezonansowa (χ'') oznaczone jednakowo: χ' .
- 5) Na *Rysunku 2.4* (*Rozdział 2*, str. 27) spinowe poziomy energetyczne E_1 i E_2 powinny być oznaczone tak jak w tekście, czyli E_α i E_β , odpowiednio.
- 6) W zdaniu “Teoria Dysona opiera się na dwóch głównych parametrach parametrach ...” (*Rozdział 2*, str. 33) słowo „parametrach” powtarza się.
- 7) W wyrażeniu „wielkość komory jest w przybliżeniu równa długości zastosowanego promieniowania mikrofalowego” (*Rozdział 3*, str. 44) powinno być napisano “długości fali”.
- 8) Zgodnie z danymi referencyjnymi dla DPPH współczynnik $g = 2,0036 \pm 0,0001$ (patrz na przykład: <https://en.wikipedia.org/wiki/DPPH>), a nie $g = 2,0048$, jak napisano na str. 44 (*Rozdział 3*).
- 9) Nieprawidłowe wyrażenie “zadania jakie ma spełniać rezonator są następujące. Po pierwsze powinien wygenerować wystarczająco duże mikrofalowe pole magnetyczne” (*Rozdział 3*, str. 45), bo rezonator nie generuje, a gromadzi (magazynuje) energię pola mikrofalowego w postaci fali stojącej.
- 10) Nieprawidłowe wyrażenie “W wyniku rezonansu we wnęce rezonansowej powstaje fala stojąca” (*Rozdział 3*, str. 45), bo fala stojąca powstaje we wnęce rezonansowej w wyniku superpozycji fali wchodzącej i fali odbitej, a nie w wyniku rezonansu.

- 11) W podpisie do *Rysunku 3.5* (*Rozdział 3, str. 47*) wykorzystane nieudane oznaczenie części spektrometru EMR „E – stała czasowa”, którą trzeba było oznaczyć „E – filtr dolnoprzepustny”, który właśnie charakteryzuje się stałą czasową $\tau = RC$.
- 12) W wyrażeniu „podana drganiom” (*Rozdział 3, str. 47*) powinno być “poddana drganiom”.
- 13) W *Tabeli 3.3* (*Rozdział 3, str. 49*) błędnie podany zakres pomiarowy “ $10^{-7} - 10^3$ emu”, bo tu powinno być „ $10^{-7} - 10^3$ emu”.
- 14) W wyrażeniu „ich szerokość z reguły nie przekracza 1 mT [?]” (*Rozdział 4, str. 55*) niema numeru powołania.
- 15) We wzorze (4.1) jest błąd (*Rozdział 4, str. 58*), bo w nim powinno być $\chi^{-1}(T)$, a nie $\chi(T)$.
- 16) Wyrażenie “symetria jednoosiowa, czyli istnieje przynajmniej trójkrotna oś symetrii” (*Rozdział 4, str. 69*) jest niedokładne, bo w ogólnym przypadku symetria jednoosiowa może mieć wydzieloną nie tylko trójkrotną oś symetrii.
- 17) Nie wszyscy oznaczenia kierunków wektora pola magnetycznego (B_1, B_2, B_3) dla poszczególnych ustawień próbki w trakcie pomiarów (*Rysunek 4.12, str. 66*) odpowiadają oznaczeniom orientacji próbki względem wektora pola B na zależnościach katowych (*Rysunek 4.13, str. 67 i Rysunek 4.14, str. 69*).
- 18) W zdaniu „W widmie EMR zarejestrowanym w przedziale temperatur $T > T_C$ dla taśmy NMI-2 widoczne są natomiast dwie dobrze rozdzielone linie” (*Rozdział 4, str. 87*) powinno być „taśmy NMI-3”.
- 19) W wyrażeniu „relaksacji typu Korrinaga” (*Rozdział 6, str. 133*) powinno być „relaksacji typu Korringa”.
- 20) We wzorze (6.1) (*Rozdział 6, str. 136*) zamiast ω powinno być ω_0 , oraz inne podobne błędy językowe i literówki.

Podsumowując, niezależnie od wymienionych powyżej uwag i małoistotnych błędów językowych i literówek, rozprawę doktorską magistra Łukasza Dubiela p.t. „Elektronowy rezonans magnetyczny w stopach Heuslera $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{35,5}\text{In}_{14,5}$ ” oceniam bardzo dobrze. Recenzowana praca doktorska jest szczegółowym raportem z badań obejmujących wiele eksperymentów, realizowanych z wykorzystaniem współczesnych metod spektroskopii EMR (EPR i FMR), pomiarów magnetycznych metodą VSM oraz obliczeń i ocen teoretycznych, które wnoszą istotny wkład do dziedziny fizyki metamateriałów magnetycznych, w szczególności stopów Heuslera. Wkład Autora polega na opracowaniu i analizie doświadczalnych danych spektroskopii EMR, magnetometrii wibracyjnej i SEM+EDX, otrzymanych w czasie wykonania pracy doktorskiej. Większość eksperymentów, opracowań i obliczeń, przedstawionych w pracy doktorskiej, Autor zrobił osobiście. Warto zauważyć, że na wystarczająco dobrym poziomie były zrobione opracowanie, analiza oraz interpretacja wyników doświadczalnych z wykorzystaniem jak klasycznych tak i współczesnych modeli krystalograficznych i magnetycznych struktur dla badanych stopów Heuslera. Otrzymane i zaprezentowane w doktoracie wyniki są oryginalne i wcześniej nie były badane i opublikowane innymi autorami. O wysokim poziomie otrzymanych w doktoracie wyników świadczą też 3 artykuły, opublikowane w czasopismach z Listy Filadelfijskiej. Na podstawie przedstawionej recenzji uważam, że rozprawa doktorska magistra Łukasza Dubiela spełnia wymagania obowiązującej ustawy o stopniach naukowych. W związku z tym z pełnym przekonaniem wnoszę o dopuszczenie magistra Łukasza Dubiela do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lwów, dnia 29 kwietnia 2020 r.

Dr hab. Bohdan Padlyak,
prof. UZ, kierownik Zakładu
Spektroskopii Materiałów
Funkcjonalnych