

**Recenzja rozprawy habilitacyjnej, dorobku naukowego, dydaktycznego
i organizacyjnego dr. inż. Jerzego Antonowicza**

Dr inż. Jerzy Antonowicz ukończył studia na kierunku fizyka techniczna na Politechnice Warszawskiej w 2001 roku i uzyskał tytuł zawodowy magistra inżyniera za pracę „Badania kinetyki nanokrystalizacji w stopie Al-Y-Ni-Fe metodami dyfrakcyjnymi oraz pomiaru oporu elektrycznego”. W 2006 roku, po obronie pracy „Mechanizmy i kinetyka nanokrystalizacji w amorficznych stopach aluminium”, otrzymał stopień naukowy doktora nauk fizycznych. W latach 2002-2003 pracował na Politechnice w Grenoble, a od roku 2006 jest zatrudniony na stanowisku adiunkta na Politechnice Warszawskiej, gdzie pracuje do dzisiaj.

Podstawą habilitacji dr. inż. Jerzego Antonowicza jest cykl siedmiu prac opublikowanych w czasopismach: Journal of Alloys and Compounds (3 prace), Materials Express (1 praca), Philosophical Magazine (1 praca), Journal of Applied Physics (1 praca) i Physical Review B (1 praca). Są to czasopisma o uznawanej renomie w dziedzinie badań reprezentowanej przez habilitanta a Physical Review B jest jednym z najważniejszych czasopism naukowych w dziedzinie fizyki fazy skondensowanej. Habilitant jest pierwszym autorem pięciu publikacji a w dwóch pozostałych jest drugim autorem. Z załączonych oświadczeń współautorów wynika wiodąca rola dr. inż. Jerzego Antonowicza w inicjowaniu badań będących podstawą tych publikacji, w analizowaniu i opracowaniu otrzymanych wyników oraz w redagowaniu ich tekstu.

Tematyka rozprawy habilitacyjnej jest ukierunkowana na badania strukturalne szkieł metalicznych w zakresie uporządkowania bliskiego zasięgu i powiązanie jej z właściwościami tych materiałów. Problem określenia struktury szkieł metalicznych a skali atomowej pojawił się wkrótce po ich odkryciu w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku. Podjęte wtedy badania miały charakter zarówno czysto poznawczy jak i aplikacyjny. Szkła metaliczne są układami nierównowagowymi, otrzymywanymi zazwyczaj metodami szybkiego ochłodzenia cieczy i charakteryzują się brakiem uporządkowania dalekiego zasięgu, w odróżnieniu od materiałów

krystalicznych. To generuje problemy z określeniem ich struktury atomowej, ponieważ wymaga zastosowania metod innych niż te, powszechnie używane w krytalografii. Od czasu odkrycia szkieł metalicznych poglądy na ich strukturę ulegały stopniowo zmianie. Wczesne modele bazujące na koncepcji gęstego, losowego upakowania sztywnych kul zaczęto modyfikować, zakładając tworzenie się w szklach metalicznych lokalnych obszarów (lub klastrów) o rozkładzie atomów w zakresie uporządkowania bliskiego zasięgu zbliżonym do analogicznych faz krystalicznych i skorelowanych ze stosunkiem promieni atomowych składowych pierwiastków. Ponadto model zakładający istnienie klastrów, które tworzą układy o gęstym upakowaniu regularnym (układ regularny ściennie centrowany) lub heksagonalnym (układ heksagonalny o gęstym upakowaniu) opisuje poprawnie korelacje średnio zasięgowe, widoczne w wyznaczonych doświadczalnie funkcjach gęstości par atomowych. Ta ewolucja poglądów jest ściśle związana z rozwojem metod otrzymywania szkieł metalicznych pod kątem ich zastosowań oraz istotnym udoskonaleniem technik badawczych, w szczególności metod dyfrakcyjnych, spektroskopowych i elektronomikroskopowych. Duży wpływ na rozwój w tej dziedzinie mają zaawansowane metody numeryczne interpretacji wyników doświadczalnych jak odwrotna metoda Monte Carlo (Reversed Monte Carlo) czy dynamika molekularna. Ich zastosowanie umożliwia opis uporządkowania w rozkładzie atomów w zakresie większym niż korelacje bliskiego zasięgu.

W ten nurt badań nad strukturą szkieł metalicznych dobrze wpisują się prace będące podstawą habilitacji dr. inż. Jerzego Antonowicza. Dotyczą one zastosowania metod analizy subtelnej struktury rentgenowskiej krawędzi absorpcji (EXAFS), subtelnej struktury rentgenowskiej blisko-krawędziowej absorpcji (XANES), rentgenowskiej dyfraktometrii oraz dynamiki molekularnej do badań szkieł metalicznych typu Zr-Cu, Zr-Cu-Al, Zr-Ni-Al, Al-Y-Sm-Co i Al.-Y-Sm-Ni. Pomiary absorpcyjne zostały przeprowadzone w HASYLAB-ie, w Hamburgu a dyfrakcyjne w European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) w Grenoble przy użyciu synchrotronowych źródeł promieniowania.

Pierwsza z prac JA1 dotyczy badań uporządkowania bliskiego zasięgu dla serii szkieł metalicznych na bazie aluminium: $Al_{92}Sm_8$, $Al_{90}Sm_8Ni_2$, $Al_{88}Sm_8Ni_4$, $Al_{88}Sm_8Co_4$, $Al_{88}Y_{10}Ni_2$, $Al_{85}Y_{10}Ni_5$ i $Al_{82}Y_{10}Ni_8$ otrzymanych metodą ochłodzenia cieczy o wyżej podanych składach chemicznych. Dyfraktogramy wyznaczone w ESRF wyraźnie wskazują na silnie nieuporządkowaną strukturę wyżej wymienionych szkieł. Pomiary EXAFS i XANES zostały przeprowadzone metodą pomiaru całkowitego natężenia prądu fotoelektronów w ośrodku HASYLAB dla krawędzi L_3 Sm. Wyniki badań lokalnej struktury wokół atomów Sm metodą EXAFS określają liczbę atomów aluminium wokół Sm na nieco poniżej 16, wartości uznawanej

jako możliwie największą w takiej konfiguracji. Procedura dopasowania parametrów modelu zakładającego obecność atomów Ni lub Sm w pierwszej sferze koordynacyjnej prowadziła do wyraźnego zwiększenia współczynników rozbieżności, charakteryzujących zgodność danych doświadczalnych z obliczeniami. Model klastra powiększony o atomy Al, Ni i Sm w drugiej sferze koordynacyjnej prowadzi do dość dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi XANES dla krawędzi L_3 Sm. Stosunkowo duża wartość czynnika Debye-Wallera dla par atomów Sm-Al, który uwzględnia zarówno drgania termiczne jak i nieporządek statyczny wskazuje na duży stopień nieuporządkowania w rozkładzie atomów w pierwszej sferze koordynacyjnej Sm. Natomiast liczby koordynacyjne Ni i Co wyznaczone z danych EXAFS dla krawędzi K Ni i Co wynoszą w przybliżeniu 6. W tym przypadku czynniki Debye-Wallera dla par Ni-Al i Co-Al są kilkakrotnie mniejsze niż dla par Sm-Al, co można uzasadnić częściowo kowalentnym charakterem wiązań pomiędzy tymi atomami. Otrzymane wyniki są zgodne z modelem klastrów zaproponowanym przez Miracle. Dane doświadczalne zebrane dla badanych szkieł metalicznych są dobrej jakości i w związku z tym otrzymane wyniki można uznać za wiarygodne. Główną zaletą tej pracy jest precyzyjny opis uporządkowania bliskiego zasięgu dla metalicznych szkieł otrzymanych na bazie Al. Ten opis lokalnej struktury jest zgodny z nowym podejściem do problemu struktury szkieł metalicznych i dostarcza wartościowych argumentów przemawiających za jego poprawnością. Uzasadnia również stabilność badanych szkieł.

W kolejnej pracy JA2 opisane są badania nad szklami w układach Zr-Cu-Al i Zr-Ni-Al metoda szeroko kąтового rozpraszania promieniowania rentgenowskiego. Pomiary zostały przeprowadzone na linii wysokoenergetycznego promieniowania ID11 w ESRF. Wyznaczone funkcje gęstości par atomowych zostały zinterpretowane w zakresie odległości międzyatomowych do około 3.8 Å a więc w dotyczącym pierwszej sfery koordynacyjnej. W pracy wykazano, że dla obydwu układów Zr-Cu-Al i Zr-Ni-Al do pierwszej sfery koordynacyjnej wnoszą wkład jedynie pary Zr-Cu, Zr-Ni i Zr-Zr. Prezentowane w tej pracy wyniki są zgodne z otrzymanymi wcześniej metodą EXAFS przez grupę japońską kierowaną przez Inoue. Otrzymane wartości odległości międzyatomowych Zr-Cu i Zr-Ni są nieco krótsze niż sumy odpowiednich promieni atomowych według Goldschmidta. Ponadto stwierdzono, że w przypadku szkieł o niższej zawartości Cu wkład par Zr-Cu do pierwszej sfery koordynacyjnej jest mniejszy a dodatek Al w ilości większej niż 10% at. powoduje pojawienie się odległości Cu-Al i Zr-Al w pierwszej sferze koordynacyjnej. Za wartościowy wynik tej pracy można uznać nowe dane doświadczalne dobrej jakości otrzymane metodą szeroko kąтового rozpraszania promieniowania rentgenowskiego.

W kolejnej pracy, JA3, Przeprowadzono analizę struktury szkieł metalicznych układu Zr-Cu-Al przy użyciu danych EXAFS, zebranych dla krawędzi K Cu i Zr w ośrodku HASYLAB. Stwierdzono, że model dwudziestościenny najlepiej opisuje rozkład atomów w pierwszej sferze koordynacyjnej. Wykluczono możliwość podobieństwa w rozkładzie atomów badanych szkieł do struktury tetragonalnej Zr_2Cu . Dodatek Al powoduje zauważalne zmiany w rozkładzie atomów związany raczej z preferencją do tworzenia wiązań Cu-Al i Zr-Al a nie z losowym rozkładem, który jest charakterystyczny dla układów podwójnych Zr-Cu. Taka sytuacja może prowadzić do deformacji dwudziestościennych klastrów i zmian w korelacjach pomiędzy klastrami w związku z częściowo kowalentnym charakterem wiązań z udziałem Al oraz wpływać na łatwość tworzenia się faz szklistych i ich stabilności.

Bardzo ciekawe podejście do lokalnej struktury szkieł metalicznych $Cu_{65}Zr_{35}$ i $Cu_{35}Zr_{65}$ zaproponowano w pracy JA4. Widma EXAFS i XANES tych materiałów zostały zmierzone w HASYLAB-ie dla krawędzi absorpcji K Cu. W celu znalezienia optymalnej struktury wymienionych wyżej szkieł przeprowadzono minimalizację energii układu składającego się z 78608 atomów umieszczonych w sześciennym pudle przy użyciu potencjału EAM, zakładając periodyczne warunki brzegowe. Układ wstępnie został doprowadzony do stanu równowagi termodynamicznej w temperaturze 2000K a następnie schłodzony do temperatury pokojowej z prędkością 2K/ps. Tak schłodzony układ został doprowadzony do stanu równowagi. Z tak otrzymanego układu wybrano następnie losowo klastry w liczbie 600, dla których obliczono widma EXAFS-u i uśredniono. Centralny atom klastrów przyjęto jako absorber a jego sąsiadów jako centra rozpraszające. W przypadku szkła $Cu_{65}Zr_{35}$ 75% klastrów zawierało Cu jako atom centralny natomiast dla szkła $Cu_{35}Zr_{65}$ 20% klastrów było zbudowanych wokół atomów Cu. W kolejnym kroku oszacowano udział klastrów o liczebności od 20 do 34 atomów. Klastry miały postać dwudziestościanów wzajemnie się przenikających w stopniu zależnym do liczebności. Dla tak skonstruowanych jednostek strukturalnych otrzymano dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi. Nowacyjny charakter takiego podejścia polega na tym, że nie przeprowadzono typowego udokładniania parametrów opisujących lokalną strukturę szkieł lecz skonstruowano modele strukturalne o zoptymalizowanej energii, które są zgodne w wynikami pomiarów. To jest, moim zdaniem, najważniejszy wynik tej pracy. Ponadto przeprowadzono obliczenia widm XANES przy użyciu potencjału typu „muffin-tin” i uzyskano również zadawalającą zgodność z widmami doświadczalnymi. Klastry dwudziestościenne charakteryzują się pięciokrotną symetrią, która wyklucza tworzenie się układów o uporządkowaniu dalekiego zasięgu, co może stabilizować nieuporządkowaną strukturę szkieł.

W kolejnej pracy JA5 wykorzystano układy atomów o zoptymalizowanej energii jakie wygenerowano w pracy JA4. Z sześciennego pudła zawierającego 78608 atomów wybrano losowo układy zawierające po 600 atomów i obliczono widma EXAFS-u dla krawędzi K Cu i Zr dla szkieł $\text{Cu}_{35}\text{Zr}_{65}$ i $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$. Porównanie z widmami doświadczalnymi sugeruje, że widma obliczone dla wybranych konfiguracji atomów dość dobrze odtwarzają przebiegi zmierzone. Typową jednostką strukturalną tworzą przekrywające się dwudziestościany. Dla szkieł o składach chemicznych $\text{Cu}_{35}\text{Zr}_{65}$, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ i $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ przeprowadzono obliczenia funkcji gęstości stanów. Stwierdzono wyraźne różnice w funkcjach obliczonych dla szkła $\text{Cu}_{35}\text{Zr}_{65}$ i kryształu Zr_2Cu , co sugeruje, że struktura elektronowa tych substancji jest inna. W przypadku badanych szkieł maksimum funkcji gęstości stanów występuje około 3.5 eV poniżej energii Fermiego i jest związane ze stanami d miedzi. Natomiast wkład do stanów na poziomie Fermiego mają głównie stany d cyrkonu i całkowita funkcja gęstości stanów nie osiąga minimum dla energii Fermiego. Wyznaczone gęstości stanów p miedzi dobrze odtwarzają blisko krawędziowe widma absorpcyjne dla krawędzi K miedzi, ponieważ ta absorpcja jest związana z przejściami elektronowymi ze stanów $1s$ do niezajętych stanów $2p$ miedzi. Pomiary przewodnictwa elektrycznego oraz siły termoelektrycznej wykazały, że stosowność modelu prawie swobodnych elektronów Motta jest praktycznie wykluczona. Charakterystyki temperaturowe oporności elektrycznej wykazują również na odstępstwa od modelu prawie swobodnych elektronów w przypadku szkieł metalicznych Cu-Zr.

Stosunkowo duża łatwość tworzenia fazy szklistej w przypadku układu binarnego Cu-Zr habilitantowi pomysł wytworzenia szkieł w tym układzie metodą odparowania laserowego. Tak otrzymane materiały były obiektami badań przedstawionych w pracy JA6. Druga harmoniczna wiązki laserowej Nd:YAG została użyta do wytworzenia plazmy poprzez odparowanie atomów metali z tarcz Cu-Zr o składzie 50:50 at.%. Wytworzone w ten sposób klastry zostały następnie osadzone na amorficznych podłożach borowo-krzemowych. Badania struktury szklistych warstw były przeprowadzone metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego dla wiązki padającej pod małym kątem (0.1°) w ESRF. Badano warstwy o grubościach od 33 do 600 nm. Osadzone klastry miały nieuporządkowaną i nieperiodyczną strukturę. Te wstępne wyniki sugerują konieczność dalszych badań tego typu układów, które wydają się być interesujące jako pomost pomiędzy dziedzinami nauki o materiałach i fizykochemii klastrów międzymetalicznych.

Mechaniczne właściwości szkieł metalicznych Zr-Cu i ich korelacje z nieuporządkowaną strukturą były przedmiotem pracy JA7. Wpływ ciśnienia na szkło o składzie $\text{Zr}_{66.7}\text{Cu}_{33.3}$ badano metodami EXAFS i dyfrakcji rentgenowskiej w ESRF. Pomiary

przeprowadzono dla ciśnień w zakresie od 0 do 38 GPa. Na otrzymanych dyfraktogramach zaobserwowano wyraźne przesunięcie pierwszego, silnie poszerzonego maksimum w kierunku wyższych kątów wraz ze wzrostem ciśnienia, co świadczy o zmniejszeniu odległości pomiędzy atomami. Deformacja struktury ma odwracalny charakter z zachowaniem silnie nieuporządkowanej struktury w całym zakresie ciśnień. Widma EXAFS zmierzone dla krawędzi K Cu i Zr oraz ich transformaty Fouriera wykazują systematyczne przesunięcia ze wzrostem ciśnienia. Zmianom odległości międzyatomowych odpowiada zmniejszenie objętości badanej próbki. Odległości międzyatomowe otrzymane z analizy widm EXAFS dla par Zr-Zr, Zr-Cu i Cu-Cu zmniejszają się ze wzrostem ciśnienia. Te badania pozwoliły w szczególności sposób opisać na poziomie atomowym elastyczną deformację zachodzącą w szkło $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$. Wpływ ciśnienia i wynikające z tego naprężenia nie rozkładają się w sposób jednorodny. Największym odkształceniom ulegają pary Zr-Zr natomiast wpływ generowanych przez ciśnienie naprężeń jest mniejszy w przypadku par Cu-Zr. Wzrostowi ciśnienia towarzyszy niejednorodna deformacja struktury również w aspekcie preferencji do tworzenia wiązań pomiędzy atomami. Dla większych ciśnień liczba wiązań pomiędzy atomami tego samego typu zwiększa się przy jednoczesnym zmniejszeniu liczby wiązań pomiędzy atomami różnego rodzaju.

Podsumowując tę część recenzji uważam, że prace dr. inż. Jerzego Antonowicza w rzetelny sposób wniosły wkład w zrozumienie mechanizmów tworzenia się struktur wybranych jako obiekty badań szkieł metalicznych. Habilitant zastosował do badań nowoczesne metody pomiarowe wykorzystujące promieniowanie synchrotronowe oraz zaawansowane metody interpretacyjne danych doświadczalnych. Analizując otrzymane wyniki posługiwał się narzędziami numerycznymi jak dynamika molekularna i obliczenia bazujące na komputerowych symulacjach widm absorpcyjnych. Te procedury, które zastosowane w pracy JA4 umożliwiły otrzymanie wartościowych wyników, można uznać za nowatorskie. W tym aspekcie oceniam osiągnięcia naukowe dr. inż. Jerzego Antonowicza jako spełniające kryteria określone przez ustawę o stopniach naukowych i i tytule naukowym.

Całkowity dorobek naukowy dr. inż. Jerzego Antonowicza zamyka się liczbą 35 prac opublikowanych w czasopismach indeksowanych przez Journal Citation Reports. 28 z nich zostało opublikowanych po uzyskaniu stopnia doktora. Można więc uznać, że habilitant w istotny sposób powiększył swój dorobek naukowy po doktoracie. Prace, które nie są podstawą habilitacji dotyczą zagadnień związanych z badaniami struktury i właściwości cieczy oraz innych szkieł metalicznych metodami dyfrakcyjnymi i absorpcyjnymi, kinetyką krystalizacji

szkieł metalicznych, strukturą amorficznych półprzewodników, transportem elektronowym w stopach amorficznych, właściwościami termodynamicznymi cieczy jonowych, manganitów i polimerów oraz właściwościami mechanicznymi szkieł metalicznych. Nie jest to więc dorobek monotematyczny, co dobrze rokuje dla kandydata na samodzielnego pracownika naukowego. Z obowiązku recenzenta, zachowując odpowiednią miarę, oceniam liczę cytowań prac habilitanta (bez autocytowań) 267 i indeks h równy 11 za wynik dość dobry.

Dr inż. Jerzy Antonowicz kierował jednym międzynarodowym projektem badawczym koordynowanym przez Premier Research Institute for Ultra-High Pressure Science (PRIUS) oraz był wykonawcą w projekcie finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki. Był wnioskodawcą i współwnioskodawcą 13 projektów realizowanych w ośrodkach synchrotronowych. To świadczy o jego umiejętnościach z zdobywaniu środków na badania oraz dostępu do zaawansowanych narzędzi badawczych. Umiejętności i doświadczenia naukowe zdobywał podczas wielomiesięcznych staży w Institut Polytechnique de Grenoble, we Francji oraz wielokrotnych sesji pomiarowych w ośrodkach synchrotronowych ESRF i HASYLAB.

Uczestniczył w 24 międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych, podczas których wygłosił siedem referatów na zaproszenie. Był członkiem komitetu recenzentów naukowych w ESRF oraz recenzentem prac w czasopismach, takich jak Nature Communications, Physical Review Letters, Physical Review B oraz 13 innych międzynarodowych czasopismach. Świadczy to uznaniu jaki się cieszy wśród międzynarodowej społeczności naukowej. Za działalność naukową otrzymał dwie indywidualne i jedną zespołową nagrodę JM Rektora Politechniki Warszawskiej. Za szczególne zasługi dla oświaty i wychowania otrzymał Medal Komisji Edukacji Narodowej.

Prowadził wykłady specjalistyczne, monograficzne i kursowe na swojej macierzystej uczelni oraz aktywnie uczestniczył w imprezach popularyzujących naukę, organizowanych przez Politechnikę Warszawską. Był promotorem 5 prac inżynierskich i 6 prac magisterskich na kierunku fizyka techniczna politechniki Warszawskiej a obecnie jest promotorem pomocniczym jednego przewodu doktorskiego. Od roku 2012 pełni funkcję prodziekana ds. Studenckich na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej.

Biorąc pod uwagę powyższe z pełnym przekonaniem stwierdzam, że przedstawione mi do recenzji osiągnięcia naukowe dr. inż. Jerzego Antonowicza, jego działalność dydaktyczna oraz organizacyjna spełniają wymagania stawiane przez ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym i w związku z tym wnioskuje o dopuszczenie go do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

ABrunian