

Załącznik nr 2: autoreferat w języku polskim

# Autoreferat

dr inż. Jerzy Antonowicz

Warszawa, 23 stycznia 2017



**Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki**  
ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa  
tel. +48 222 347 267, fax: +48 226 282 171  
[www.fizyka.pw.edu.pl](http://www.fizyka.pw.edu.pl)

A handwritten signature in blue ink, consisting of a large, stylized letter 'J' followed by a smaller 'A'.

## Spis treści

1	Dane osobowe . . . . .	2
2	Omówienie osiągnięcia zgłoszonego do postępowania habilitacyjnego . . . . .	2
2.1	Wprowadzenie . . . . .	2
2.2	Określenie osiągnięcia . . . . .	3
2.3	Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego . . . . .	3
2.4	Najważniejsze wyniki prac składających się na osiągnięcie naukowe . . . . .	4
3	Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych . . . . .	17
3.1	Omówienie działalności naukowo badawczej . . . . .	17
3.2	Wskaźniki bibliometryczne i lista publikacji . . . . .	18
3.3	Udział w projektach badawczych . . . . .	22
3.4	Najważniejsze wyróżnienia wynikające z prowadzenia badań naukowych . . . . .	23

# 1 Dane osobowe

Imię i nazwisko **Jerzy Antonowicz**

Stopnie naukowe magister inżynier fizyki technicznej, Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki, 2001. Tytuł pracy: „Badanie kinetyki nanokrystalizacji w stopie Al-Y-Ni-Fe metodami dyfrakcyjnymi oraz pomiaru oporu elektrycznego”

doktor nauk fizycznych, Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki, 2006. Tytuł pracy: „Mechanizmy i kinetyka nanokrystalizacji w amorficznych stopach aluminium”

Zatrudnienie 2002-2003 pracownik naukowy w Institut Polytechnique de Grenoble (Francja)  
od roku 2006: adiunkt, Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki

# 2 Omówienie osiągnięcia zgłoszonego do postępowania habilitacyjnego

## 2.1 Wprowadzenie

Amorficzne stopy metaliczne (tzw. szkła metaliczne)\* są stosunkowo nową grupą materiałów o wielu unikalnych i niezwykle atrakcyjnych z punktu widzenia zastosowań właściwościach fizycznych [1]. Szkła metaliczne są układami nierównowagowymi, otrzymywanymi najczęściej poprzez gwałtowne chłodzenie ze stanu ciekłego, pozwalające ominąć zarodkowanie i wzrost faz krystalicznych i skutkujące zamrożeniem konfiguracyjnym cieczy. Brak charakterystycznej dla kryształu periodyczności w ułożeniu atomów powoduje, że wiele modeli opracowanych dla krystalicznych ciał stałych zawodzi w przypadku metali amorficznych. Od czasu odkrycia szkieł metalicznych w 1960 roku [2] odnotowano znaczący postęp zarówno jeśli chodzi o wytwarzanie nowych klas stopów amorficznych, jak i kontrolę ich właściwości. Pomimo to, podstawowa wiedza na temat struktury atomowej szkieł metalicznych i jej związku z właściwościami pozostaje w znacznej mierze niepełna.

Obserwowany w ostatnich latach postęp w dziedzinie badań struktury szkieł metalicznych spowodowany jest w dużym stopniu rozwojem zaawansowanych technik synchrotronowych. Promieniowanie synchrotronowe, które cechuje między innymi ekstremalna intensywność, bardzo szeroki zakres widmowy oraz silna kolimacja, stanowi niezwykle efektywne narzędzie badawcze, pozwalające na uzyskanie unikalnych, niemożliwych do uzyskania w inny sposób, informacji na temat badanego układu.

Przedstawiony poniżej cykl publikacji prezentuje wyniki badań dotyczących struktury i właściwości szkieł metalicznych, w których wykorzystano zjawiska rozpraszania oraz absorpcji

\*W świetle najnowszych odkryć, możliwe jest otrzymywanie nie tylko stopów metalicznych, ale również, przy odpowiednio wysokiej szybkości chłodzenia, czystych metali w formie szklistej. Na potrzeby niniejszego autoreferatu wyrażenia „stop amorficzny”, „metal amorficzny” i „szkło metaliczne” będą stosowane wymiennie.



cji promieniowania synchrotronowego. W pracach tych zastosowano techniki pomiarowe takie jak dyfrakcja promieni X (*X-ray Diffraction* - XRD), jej odmianę, powierzchniową dyfrakcję promieni X (*Surface X-ray Diffraction* - SXRD) oraz spektroskopię subtelnej struktury absorpcji promieni X - XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*), zarówno w części bliskiej krawędzi absorpcji - XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) jak i rozciągniętej - EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*).

## 2.2 Określenie osiągnięcia

Jako główne osiągnięcie wynikające z art. 16. ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.) przedstawiam jednotematyczny cykl siedmiu publikacji zatytułowany:

**„Struktura atomowa i właściwości wybranych szkieł metalicznych - badania z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego”.**

Na cykl składają się prace opublikowanych w latach 2009-2016 w czasopismach z listy Journal Citation Report.

## 2.3 Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

W poniższej liście zamieszczono *impact factor* (IF) czasopisma zgodnie z rokiem opublikowania. Oświadczenia współautorów o udziale w poniższych pracach oraz oświadczenia o udziale habilitanta zamieszczono w Załączniku nr 4 do wniosku \*.

- JA1** W. Zalewski, **J. Antonowicz**, R. Bacewicz and J. Latuch, Local atomic order in Al-based metallic glasses studied using XAFS method, *Journal of Alloys and Compounds* 471, 40-46 (2009), IF(2009)=2.135
- JA2** **J. Antonowicz**, D.V. Louzguine-Luzgin, A.R. Yavari, K. Georgarakis, M. Stoica, G. Vaughan, E. Matsubara and A. Inoue, Atomic structure of Zr-Cu-Al and Zr-Ni-Al amorphous alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 471, 70-73 (2009), IF(2009)=2.135
- JA3** **J. Antonowicz**, A. Pietnoczka, W. Zalewski, R. Bacewicz, M. Stoica, K. Georgarakis and A.R. Yavari, Local atomic structure of Zr-Cu and Zr-Cu-Al amorphous alloys investigated by EXAFS method, *Journal of Alloys and Compounds* 509, S34-S37 (2011). IF(2011)=2.289
- JA4** **J. Antonowicz**, A. Pietnoczka, T. Drobiazg, G.A. Almyras, D.G. Papageorgiou and G.A. Evangelakis, Icosahedral order in Cu-Zr amorphous alloys studied by means of

---

\*Brak deklaracji prof. A. R. Yavari'ego spowodowany jest faktem, że zmarł on w 2015 roku. Nie znalazłem również żadnego sposobu na skontaktowanie się z prof. E. Matsubarą. Pomimo to, liczba załączonych oświadczeń spełnia wymogi §12 ust. 3 Rozporządzenia Ministra nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016 r.

X-ray absorption fine structure and molecular dynamics simulations, Philosophical Magazine 92, 1865-1875 (2012). IF(2012)=1.596

**JA5 J. Antonowicz**, A. Pietnoczka, K. Pękała, J. Latuch and G.A. Evangelakis, Local atomic order, electronic structure and electron transport properties of Cu-Zr metallic glasses, Journal of Applied Physics 115, 203714 (2014), IF(2013)=2.185

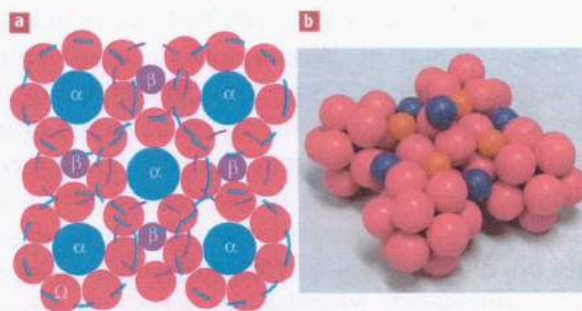
**JA6** A. Kartouzian, **J. Antonowicz**, T. Lünskens, A. Lagogianni, P. Heister, G.A. Evangelakis and R. Felici, Toward cluster-assembled metallic glasses, Materials Express 4, 228-234 (2014), IF(2014)=2.256

**JA7 J. Antonowicz**, A. Pietnoczka, G. A. Evangelakis, O. Mathon, I. Kantor, S. Pascarelli, A. Kartouzian, T. Shinmei, and T. Irifune, Atomic-level mechanism of elastic deformation in the Zr-Cu metallic glass, Physical Review B 93, 144115 (2016), IF(2015)=3.718

## 2.4 Najważniejsze wyniki prac składających się na osiągnięcie naukowe

### 2.4.1 Uporządkowanie lokalne w amorficznych stopach aluminium

Jednym z najpowszechniej stosowanych do opisu struktury atomowej szkieł metalicznych jest model zaproponowany przez Miracle'a [3]. W modelu tym, atomy rozpuszczalnika  $\Omega$  tworzą ciasno upakowane klastry zbudowane wokół atomów substancji rozpuszczonej  $\alpha$  (rysunek 1). Klastry te łączą się ze sobą współdzieląc atomy zewnętrzne i tworząc ciasno upakowaną strukturę klastrów o symetrii typu *fcc* lub *hcp*. W strukturze takiej istnieją luki, które mogą zostać wypełnione przez drugi rodzaj substancji rozpuszczonej ( $\beta$ ) zwiększając globalny współczynnik wypełnienia przestrzeni atomami i stabilizując fazę szklistą.



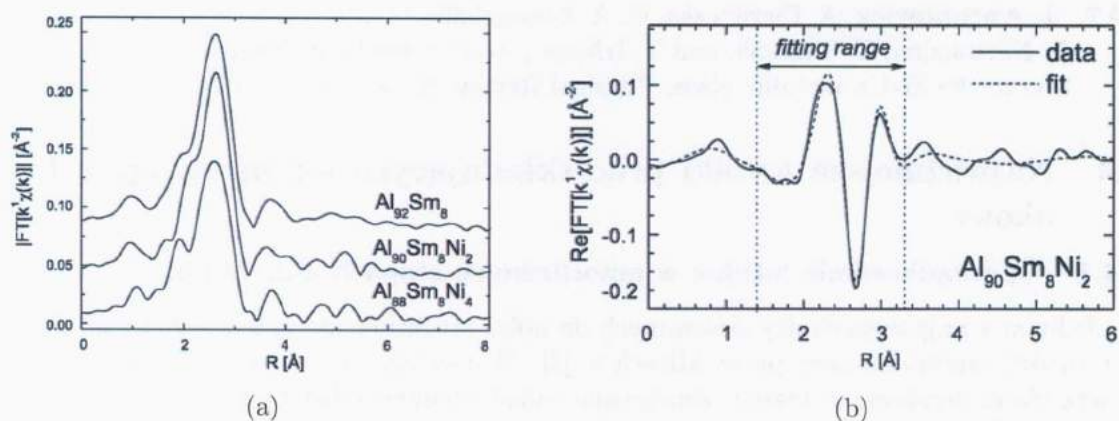
Rysunek 1: Dwuwymiarowa (a) i trójwymiarowa (b) reprezentacja struktury szkła metalicznego w modelu Miracle'a (zaczerpnięto z [3]).

W pracy [JA1] wykorzystano technikę XAFS do określenia parametrów lokalnego uporządkowania w amorficznych stopach aluminium z dodatkiem ziem rzadkich (RE- *rare earth*) takimi jak Y i Sm oraz metali przejściowych (TM- *transition metal*) takimi jak Co i Ni, a następnie skonfrontowano uzyskane wyniki z przewidywaniami teoretycznymi wynikającymi z





modelu Miracle'a. Eksperyment XAFS dla krawędzi Sm, Co i Ni przeprowadzono z wykorzystaniem metody pomiaru całkowitego natężenia prądu fotoelektronów powstałych w procesie absorpcji (ang. *total electron yield*). Przykładowe widma EXAFS dla krawędzi  $L_3$  samaru dla próbek z serii Al-Sm-Ni przedstawiono na rysunku 2a. Otrzymane eksperymentalnie widma absorpcji zostały dopasowane teoretyczną funkcją EXAFS [4]. Przykładowy efekt dopasowania funkcji EXAFS dla krawędzi samaru w stopie Al-Sm-Ni przedstawiono na rysunku 2b. Na podstawie wyników dopasowań, wyznaczono parametry uporządkowania lokalnego atomów absorbera: rodzaj i liczba atomów w pierwszej strefie koordynacyjnej, odległości międzyatomowe oraz parametr nieporządku strukturalnego  $\sigma^2$  (czynnik Debye-Waller'a) .



Rysunek 2: a) Transformaty Fouriera eksperymentalnych widm EXAFS (krawędź Sm- $L_3$ ) serii próbek Al-Sm-Ni. b) Przykład dopasowania EXAFS dla krawędzi samaru [JA1].

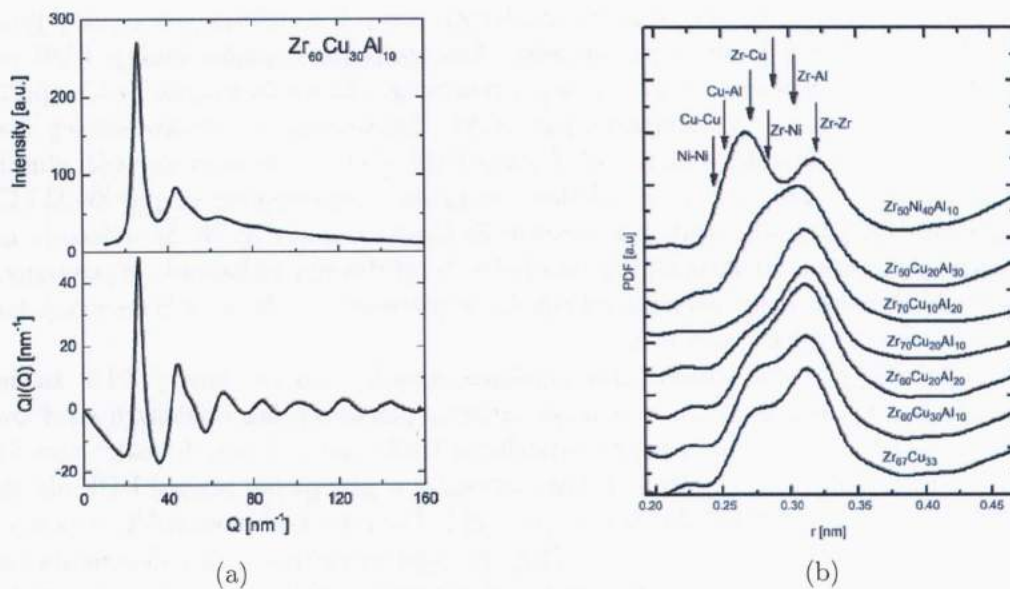
W rezultacie stwierdzono, że podstawową jednostką strukturalną w szklach Al-RE-TM są klastry atomowe zbudowane wokół atomów ziem rzadkich, które pełnią rolę atomów  $\Omega$ , a których zewnętrzne atomy  $\alpha$  są atomami Al. Wyznaczone doświadczalnie liczby koordynacyjne atomów Sm ( $16 \pm 1$ ) są w granicy błędów równe maksymalnym wartościom wynikającym ze stosunku promieni Sm do Al, a odległości Sm-Al są równe sumie promieni atomowych (promieni Goldschmidt'a), co świadczy o czysto metalicznym charakterze wiązania. Odmienny wynik uzyskano dla analizy otoczenia atomów metali przejściowych. Zauważono, że wartości liczb koordynacyjnych atomów TM wynoszące między 5 a 6, są znacznie niższe niż maksymalna dopuszczalna przez topologię liczba 8. Odległości TM-Al są skrócone o ok. 10% w stosunku do sumy promieni atomowych. Powyższe spostrzeżenie dowodzi, że atomy TM pełnią w amorficznych stopach Al-RE-TM rolę wypełniających luki w sieci klastrów atomów typu  $\beta$ , które charakteryzuje otoczenie oktaedryczne oraz, że wiązania Al-TM są silne i mają charakter częściowo kowalencyjny. Ostatnią obserwację potwierdza około trzykrotnie niższy niż w przypadku odległości RE-Al czynnik nieporządku strukturalnego dla par TM-Al.

W świetle powyższych wyników, obserwowana doświadczalnie poprawa zdolności szklotwórczej wynikająca z dodatku atomów metali przejściowych do układów Al-RE [5] może być przypisana dwóm efektom wpływającym korzystnie na stabilizację cieczy przechłodzonej i powstałej z niej fazy szklistej. Pierwszym z efektów jest zwiększenie współczynnika wypełnienia przestrzeni, skutkujące utrudnioną dyfuzją atomową i tym samym spowolnioną kinetyką

przemiany. Drugi z efektów ma charakter termodynamiczny i polega na obniżeniu energii swobodnej układu przez pojawianie się korzystnych energetycznie, częściowo kowalencyjnych wiązań TM-Al.

### 2.4.2 Struktura atomowa amorficznych stopów Zr-Cu-Al – badania XRD

Otrzymanie fazy szklistej w układach Al-RE-TM wymaga chłodzenia ciekłego stopu z szybkością rzędu  $10^3 - 10^5$  K/s. Stopy z tej grupy zalicza się do układów o znikomej zdolności szklotwórczej (*marginal glass formers*). Amorficzne stopy z układu Zr-Cu-Al należą do tzw. masywnych szkieł metalicznych (*bulk metallic glasses*), dla których krytyczna szybkość chłodzenia wynosi typowo 10 – 100 K/s [6].



Rysunek 3: a) Natężenie rozproszone  $I$  w funkcji wartości wektora falowego  $Q$  (góra) oraz funkcja  $QI(Q)$  szkła  $Zr_{60}Cu_{33}Al_{10}$  (dół). b) Porównanie pierwszych maksimumów funkcji PDF próbek amorficznych stopów Zr-Cu-Al i Zr-Ni-Al [JA2].

Układ dwuskładnikowy Zr-Cu jest szczególnie intensywnie badanym układem, w którym powstawanie szkła obserwuje się w szerokim zakresie 30 – 70%, i który stanowi punkt wyjścia dla tworzenia wieloskładnikowych, masywnych szkieł metalicznych. W szczególności, poprawa zdolności szklotwórczej w układzie Zr-Cu może być osiągnięta przez wprowadzenie do struktury stopu dodatku aluminium [7]. W odróżnieniu od stopów z układu Al-RE-TM, powstawanie szkła w układach Zr-Cu i Zr-Cu-Al nie może być wyjaśnione na drodze rozważań opartych jedynie na topologii upakowania sztywnych kul, tak jak w modelu Miracle'a. W pracy [JA2] przedstawiono eksperymentalną analizę uporządkowania atomowego zasięgu w stopach Zr-Cu-Al wykorzystując jako narzędzia badawcze dyfrakcję promieni X.

Zależności natężenia promieniowania rozproszonego w funkcji wartości wektora sieci odwrotnej  $I(Q)$  ( $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ , gdzie  $\theta$  jest połową kąta rozproszenia, a  $\lambda$  długością fali

*lg*



padającego promieniowania) przedstawiona na rys. 3a) została uzyskana przez całkowanie azymutalne dwuwymiarowego obrazu rejestrowanego przez kamerę CCD po przejściu wiązki przez próbkę. Po zastosowaniu niezbędnych poprawek, dyfraktogramy  $I(Q)$  zostały wykorzystane do wyznaczenia funkcji rozkładu par (PDF - *pair distribution function*) otrzymywanej na drodze transformacji Fouriera funkcji interferencyjnej  $QI(Q)$ . Rysunek 3b przedstawia porównanie pierwszych maksimum funkcji PDF próbek stopów Zr-Cu-Al oraz stopu Zr-Ni-Al. Złożony kształt pierwszego maksimum funkcji PDF jest odzwierciedleniem lokalnej struktury atomowej badanego materiału. Położenia i względne natężenia pików tworzących pierwsze maksimum PDF są związane odpowiednio z odległościami pomiędzy najbliższymi sąsiadami oraz udziałem poszczególnych rodzajów par atomowych w lokalnej strukturze szkła (cząstkowymi liczbami koordynacyjnymi). Na przedstawionym na rysunku 3b porównaniu zaznaczono strzałkami wartości odległości międzyatomowych wynikających z sumy promieni Goldschmidt'a dla poszczególnych par atomów. Analiza położenia pików funkcji PDF pozwoliła między innymi na zaobserwowanie ok. 6-procentowego skrócenia wiązań Zr-Cu (podobnie efekt widoczny jest również w przypadku par Zr-Ni). Zauważono, że 10-procentowy dodatek aluminium nie wpływa znacząco na kształt funkcji PDF. Dalszy wzrost zawartości aluminium objawia się wyraźną zmianą struktury lokalnej związaną z pojawieniem się par Zr-Al i Cu-Al. Porównanie funkcji PDF dla stopów z rodziny Zr-Cu-Al i stopu Zr-Ni-Al wskazuje na istnienie znaczących różnic strukturalnych pomiędzy tymi dwoma układami. Występujące dla stopu Zr-Ni-Al wyraźne rozszczepienie odległości w pierwszej strefie koordynacyjnej, nie jest widoczne dla szkieł z układu Zr-Cu-Al.

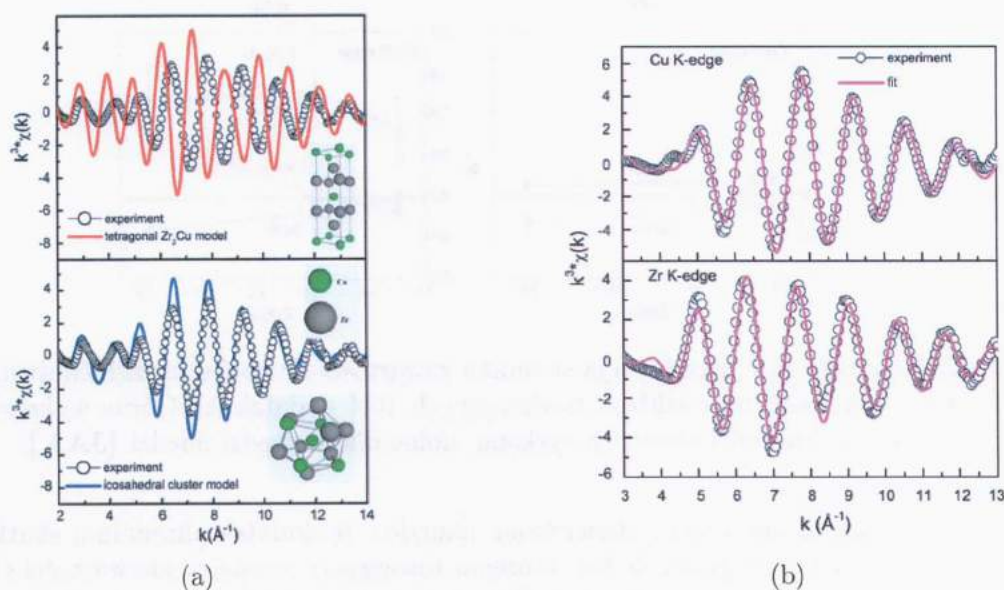
Metoda dyfrakcyjna, która umożliwia uzyskanie wysokiej jakości funkcji PDF zawierających informacje o uporządkowaniu w obrębie zarówno pierwszej, jak i dalszych stref koordynacyjnych, napotyka na trudności przy rozdzielaniu blisko siebie leżących maksimum funkcji rozkładu. Problem ten jest szczególnie dobrze widoczny w przypadku funkcji PDF dla stopów Zr-Cu-Al o wysokiej zawartości aluminium (rys. 3b). Pomimo tych trudności, w pracy [JA2] (jak również później, w pracach [8], [9] i [10]) podjęto skuteczną próbę dokonania takiego rozdzielania z wykorzystaniem algorytmu dekonwolucji funkcji PDF na poszczególne maksima.

#### 2.4.3 Struktura atomowa amorficznych stopów Zr-Cu-Al – badania EXAFS

W pracy [JA3] zmierzono się z problematyką uporządkowania atomowego w szklach Zr-Cu-Al wykorzystując wyniki pomiarów metodą EXAFS dla krawędzi absorpcji K cyrkonu i miedzi. Przeprowadzenie analizy EXAFS jednocześnie dla dwu składników stopu (krawędzi absorpcji aluminium jest trudno dostępna eksperymentalnie ze względu na niską wartość energii) pozwoliło na sformułowanie spójnego, ilościowego opisu struktury lokalnej. Podczas analizy EXAFS skupiono się w pierwszej kolejności na wyborze najbardziej odpowiedniego do dopasowań modelu strukturalnego. Rysunek 4a przedstawia porównanie teoretycznego widma EXAFS dla modelu tetragonalnego związku międzymetalicznego  $Zr_2Cu$  (rysunek górny) oraz klastra o symetrii ikosaedru (rysunek dolny) z widmem eksperymentalnym szkła  $Zr_{67}Cu_{33}$  (krawędź Cu-K). Porównanie pokazuje wyraźny brak zgodności eksperymentu z modelem struktury związku międzymetalicznego. Niezgodność ta świadczy o całkowicie odmiennym charakterze uporządkowania bliskiego zasięgu w fazie amorficznej i fazie krystalicznej tego samego stopu. W odróżnieniu od modelu tetragonalnego, model ikosaedralny niemal doskonale



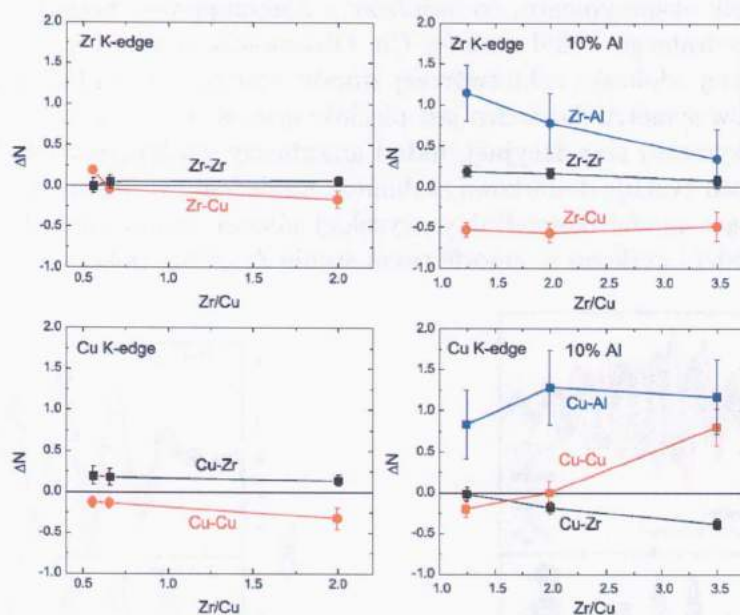
odzwierciedla wynik eksperymentu, co świadczy o dominującym charakterze lokalnego uporządkowania ikosaedralnego wokół atomów Cu. Obserwacja ta stanowi istotną przesłankę do wyjaśnienia wysokiej zdolności szkłotwórczej stopów opartych na układzie Zr-Cu. Ponieważ jednym z elementów symetrii ikosaedru jest pięciokrotna oś obrotu, która jest niedozwolona z punktu widzenia symetrii translacyjnej, układ amorficzny zawierający lokalne elementy pięciokrotnej osi obrotu zyskuje dodatkową stabilność względem przemiany do fazy krystalicznej [11]. Wykorzystując model ikosaedralny, wysokiej jakości dopasowania eksperymentalnych widm EXAFS miedzi i cyrkonu w amorficznym stopie  $Zr_{36}Cu_{67}$  pokazano na rysunku 4b.



Rysunek 4: *a*) Porównanie teoretycznego widma EXAFS dla modelu tetragonalnego związku  $Zr_2Cu$  (góra) oraz klastra o symetrii ikosaedru (dół) z widmem eksperymentalnym dla próbki szkła  $Zr_{67}Cu_{33}$  dla krawędzi Cu-K. *b*) Przykładowe dopasowania widma EXAFS miedzi (góra) i cyrkonu (dół) w amorficznym stopie  $Zr_{36}Cu_{67}$ . [JA3].

Kolejna istotna obserwacja wynikająca z przedstawionej w pracy JA3 analizy EXAFS dotyczy wpływu dodatku aluminium na parametry struktury lokalnej szkieł Zr-Cu, który znajduje odzwierciedlenie w znacznej poprawie ich zdolności szkłotwórczej. Wpływ ten jest szczególnie widoczny przy analizie cząstkowych liczb koordynacyjnych atomów Zr i Cu. Na potrzeby rozważań dotyczących wpływu aluminium, wprowadzono parametr  $\Delta N = (N_{EXAFS} - N_{RAND})/N_{RAND}$ , gdzie  $N_{EXAFS}$  oznacza cząstkową liczbę koordynacyjną wyznaczoną z dopasowania EXAFS, a  $N_{RAND}$  jest cząstkową liczbą koordynacyjną obliczoną dla przypadku w pełni przypadkowego mieszania (roztworu doskonałego). Tak zdefiniowany parametr  $\Delta N$  jest miarą przypadkowości występowania różnych par atomów w pierwszej strefie koordynacyjnej atomu absorbującego. Rysunek 5 przedstawia zależność  $\Delta N$  od stosunku zawartości cyrkonu do miedzi. Porównując wartości  $\Delta N$  dla stopów Zr-Cu (lewa strona rysunku) z wartościami dla stopów Zr-Cu-Al (prawa strona), widoczne jest bardzo wyraźne odstępstwo od zachowania charakterystycznego dla roztworu doskonałego wywołane obecnością aluminium

*B*



Rysunek 5: Parametr  $\Delta N$  jako funkcja stosunku zawartości Zr do Cu w szklach dwuskładnikowych Zr-Cu (po lewej) oraz szklach zawierających 10% dodatek Al. Górne wykresy przedstawiają wyniki dla krawędzi absorpcji cyrkonu, dolne dla krawędzi miedzi [JA3].

w strukturze stopu amorficznego. Stwierdzono ponadto, że dodatek aluminium skutkuje dodatkowym skróceniem odległości Zr-Cu, któremu towarzyszy zmniejszenie wartości czynnika Debye'a-Wallera. Zauważono również, że odległości Cu-Al są wydłużone o ok. 20% w porównaniu z sumą promieni atomowych Cu i Al.

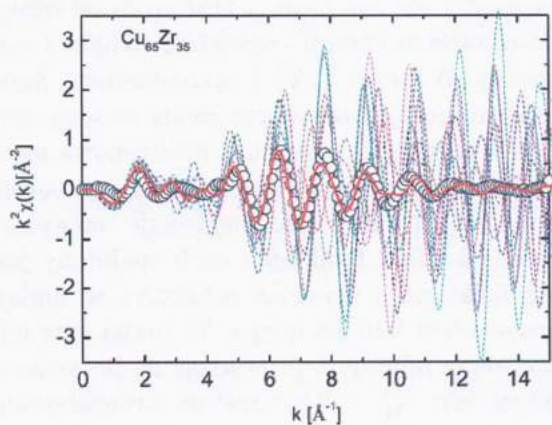
Powyższe obserwacje potwierdzają wyniki pracy [8], w której podobne wnioski odnośnie wpływu aluminium w szklach z rodziny Zr-Cu wysnuto na podstawie analizy danych dyfrakcyjnych. Głównym osiągnięciem pracy JA3 jest wskazanie, jakie zmiany parametrów uporządkowania bliskiego zasięgu są odpowiedzialne z wywołaną obecnością aluminium poprawą zdolności szklotwórczej w układzie Zr-Cu.

#### 2.4.4 Uporządkowanie atomowe szkieł Zr-Cu – badania metodami XAFS oraz dynamiki molekularnej

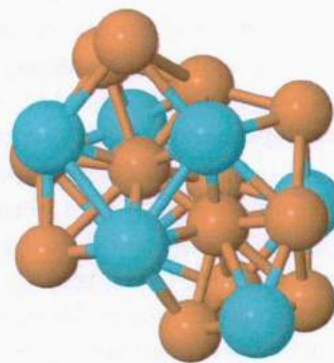
Celem pracy [JA4] było powiązanie wyników symulacji komputerowych metodami dynamiki molekularnej z wynikami pomiarów XAFS dla amorficznych stopów  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$  i  $\text{Cu}_{35}\text{Zr}_{65}$ , a następnie przeprowadzenie szczegółowej analizy symulowanych konfiguracji atomowych. Podstawowym pytaniem, na które udzielono odpowiedzi w pracy, było pytanie o stopień zgodności wyników symulacji z rezultatem pomiaru. Problem ten jest szczególnie istotny w przypadku symulacji metastabilnych układów powstałych na drodze gwałtownego chłodzenia cieczy, ponieważ ze względu na ograniczenia mocy obliczeniowej komputerów, minimalne tempo chłodzenia wykorzystywane w symulacjach jest wiele rzędów wielkości wyższe niż stosowane w procesie wytwarzania stopów amorficznych w warunkach laboratoryjnych. Proce-



dura weryfikacji wyników symulacji zakładała użycie programu FEFF [12] do obliczenia widm teoretycznych, a następnie bezpośrednie porównanie wyników obliczeń z wynikami eksperymentu. Ze względu na nieuporządkowany charakter fazy szklistej, wyznaczenie teoretycznych widm EXAFS i XANES wymagało wykonania niezależnych obliczeń dla wielu atomów wybranych losowo z symulowanej konfiguracji, a następnie uśrednienie wyników, w celu uzyskania widm reprezentatywnych dla całego układu. Rysunek 6a przedstawia wynik obliczeń funkcji EXAFS dla 10 atomów Cu wybranych losowo z konfiguracji atomowej dla szkła  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$  oraz funkcję uśrednioną dla 600 atomów nałożoną na widmo eksperymentalne. Znaczny rozrzut funkcji EXAFS odpowiadających poszczególnym atomom obrazuje nieuporządkowany charakter układu, a efekt uśrednienia znakomicie ilustruje mechanizm powstawania mierzonego doświadczalnie sygnału EXAFS. Niemal doskonała zgodność widma uśrednionego z rezultatem pomiaru dowodzi, że wynik symulacji wiernie oddaje podstawowe cechy rzeczywistej struktury atomowej badanych układów.



(a)



(b)

Rysunek 6: *a*) Funkcje EXAFS dla 10 atomów Cu losowo wybranych z symulowanej konfiguracji szkła  $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$  (linie przerywane), uśredniona dla 600 atomów funkcja EXAFS (czerwona linia ciągła) oraz wyniki pomiaru (punkty). *b*) 20-atomowy „superklastery” składający się z dwóch przenikających się wzajemnie 13-atomowych ikosaedralnych klastrów zbudowanych wokół atomów miedzi. Brązowe kule symbolizują atomy miedzi, niebieskie - cyrkonu [JA4].

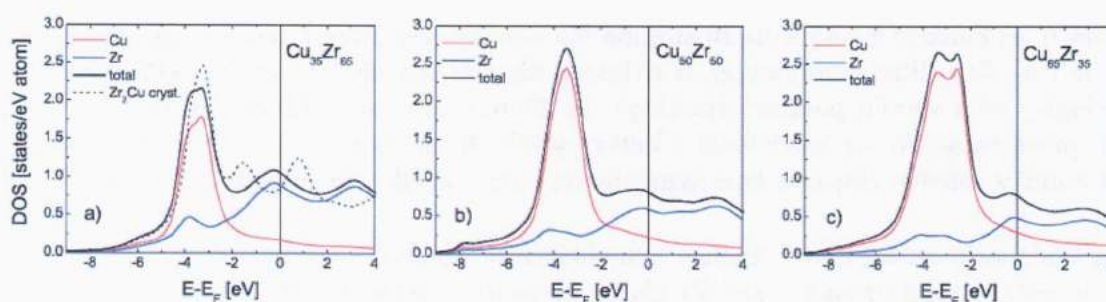
Na podstawie szczegółowej analizy symulowanych konfiguracji stwierdzono, że podstawową jednostką strukturalną szkieł Zr-Cu są gęsto upakowane klastry o symetrii zbliżonej do ikosaedralnej. Klaster te łączą się i przenikają tworząc tzw. „superklastry” [13], które są najmniejszymi jednostkami strukturalnymi, których stechiometria odpowiada globalnemu składowi układu. Liczba atomów wchodzących w skład tak zdefiniowanych „superklastrów” stanowi fragment unikalnej dla danego układu sekwencji „liczb magicznych” [14]. Obliczone dla poszczególnych rodzajów „superklastrów” średnie funkcje EXAFS nie wykazały żadnych widocznych różnic, co świadczy o tym, że w połączeniach między klastrami decydującą rolę mają czynniki natury topologicznej, a nie chemicznej. Na rysunku 6b przedstawiono wybrany fragment symulowanej konfiguracji, 20-atomowy „superklastery” składający się z dwóch przeni-

kających się wzajemnie 13-atomowych ikosaedralnych klastrów zbudowanych wokół atomów miedzi.

Wyniki pracy [JA4] potwierdzają sugerowaną w [JA3] powszechną obecność lokalnych elementów o symetrii ikosaedru w strukturze szkiele Zr-Cu. Ponadto, praca [JA4] dostarcza istotnych, nowych informacji na temat sposobu w jaki ikosaedralne klastry atomowe mogą łącząc się ze sobą i, wzajemnie przenikając, tworzyć rozległą przestrzennie i gęsto upakowaną strukturę nieperiodyczną.

#### 2.4.5 Związek pomiędzy strukturą atomową i elektronową w szklach Zr-Cu

Jak wykazały wyniki prac [JA3] i [JA4], dominującym w stopach Zr-Cu motywem strukturalnym są klastry atomowe o symetrii zbliżonej do ikosaedru, którego pięciokrotna oś obrotu jest niekompatybilna z symetrią translacyjną i utrudnia rozwój uporządkowania dalekiego zasięgu. Argument ten ma charakter czysto topologiczny i nie uwzględnia złożonych oddziaływań międzyatomowych, które mogą prowadzić do obniżenia energii swobodnej układu i tym samym do wzrostu stabilności cieczy przechłodzonej. W pracy [JA5] przedstawiono kompleksową analizę własności struktury atomowej, elektronowej i transportu elektronowego mającą na celu odpowiedź na pytanie, czy korzystna energetycznie struktura elektronowa może wyjaśnić występowanie wysokiej zdolności szklotwórczej w układzie Zr-Cu. Według koncepcji opartej na modelu elektronów prawie swobodnych [15], ciekły stop wykazuje najwyższą zdolność szklotwórczą gdy kula Fermiego dotyka quasi-strefy Brillouina czyli spełniony jest warunek  $Q_p = 2k_F$ , gdzie  $Q_p$  oznacza położenie maksimum czynnika struktury w funkcji wartości wektora sieci odwrotnej  $Q$ , a  $k_F$  jest promieniem kuli Fermiego. W takiej sytuacji, funkcja gęstości elektronowej dla energii Fermiego osiąga minimum prowadząc do pojawienia się pseudo-przerwy energetycznej. Stosowalność kryterium „ $Q_p = 2k_F$ ” została zweryfikowana dla stopów metali prostych, jednak dla stopów metali przejściowych jest ona dyskusyjna.



Rysunek 7: Obliczone na podstawie wyników symulacji metodą dynamiki molekularnej funkcje DOS dla trzech szkieł z układu Zr-Cu (linie ciągłe). Liną przerywaną wykreślono całkowitą funkcję gęstości stanów dla związku międzymetalicznego  $Zr_2Cu$ . Linia pionowa oznacza położenie energii Fermiego [JA5].

Głównym celem pracy [JA5] było zweryfikowanie zasadności przyjęcia przybliżenia elektronów prawie swobodnych i zbadanie stosowalności kryterium  $Q_p = 2k_F$  dla szkieł układu



Zr-Cu ( $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ ,  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ ,  $\text{Cu}_{35}\text{Zr}_{65}$ ). W tym celu wykorzystano szerokie spektrum technik doświadczalnych obejmujących pomiary XAFS, pomiary oporu elektrycznego oraz siły termoelektrycznej oraz analizę kalorymetryczną, jak również obliczeniowych, takich jak symulacje metodą dynamiki molekularnej i obliczenia z pierwszych zasada funkcji gęstości stanów elektronowych (*Density of States* - DOS). Wyniki pomiarów EXAFS posłużyły jako punkt odniesienia dla lokalnej struktury atomowej, natomiast widma XANES zostały wykorzystane do zweryfikowania obliczonych funkcji DOS. Jak pokazano na rysunku 7, obliczona na podstawie zweryfikowanych wyników symulacji komputerowych funkcja DOS nie wykazuje minimum dla energii Fermiego. Przeciwnie, dla wszystkich badanych szkieł, w okolicach energii Fermiego występuje wyraźne maksimum związane z gęstością elektronową atomów cyrkonu. Spostrzeżenie to dowodzi, że warunek  $Q_p = 2k_F$  nie jest spełniony w żadnym z badanych układów szklistych. Informacji na temat przyczyn tego faktu dostarcza uważne prześledzenie własności transportu elektronowego. Przedstawiona w pracy [JA5] szczegółowa analiza temperaturowej zależności przewodności elektrycznej oraz siły termoelektrycznej dowiodła, że czynnikiem kształtującym transport elektronowy w amorficznych stopach Zr-Cu jest wstępna lokalizacja elektronów przewodnictwa, której nie przewiduje model elektronów prawie swobodnych [16]. Konkluzja ta potwierdza płynące z prac [JA3] i [JA4] wnioski o fundamentalnej roli lokalnej symetrii ikosaedralnej dla procesu powstawania szkła w układzie Zr-Cu.

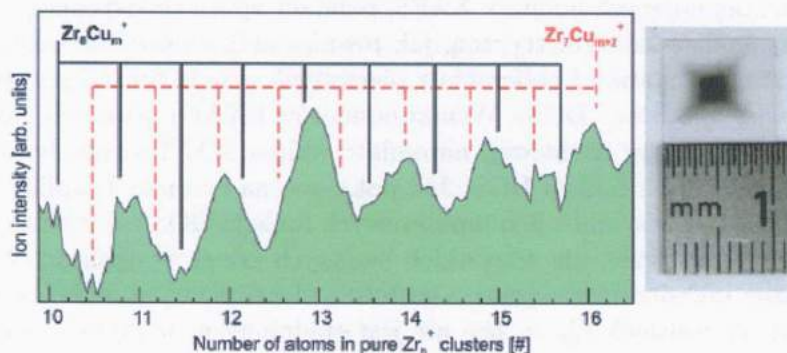
#### 2.4.6 Szkła metalicznych od podstaw - *Cluster-Assembled Metallic Glasses*

Praca [JA6] stanowi pierwszą próbę eksperymentalnego zweryfikowania koncepcji alternatywnego sposobu wytwarzania szkieł metalicznych zaproponowanej ostatnio przez jednego ze jej współautorów [17]. Koncepcja ta oparta jest na założeniu, że skoro szkła metaliczne są zbudowane z gęsto upakowanych klastrów atomowych, które powstają w trakcie chłodzenia cieczy, to strukturę amorficzną można odtworzyć jako skupisko klastrów atomowych powstałych spontanicznie w fazie gazowej, które po osadzeniu, samoorganizując się na podłożu, tworzą strukturę o najniższej energii. Materiały wytworzone w ten sposób mają postać cienkich warstw i zostały nazwane *Cluster-Assembled Metallic Glasses* - CAMGs. Jako układ modelowy do badania właściwości CAMGs wybrano układ Zr-Cu. Na rysunku 8 przedstawiono rozkład mas dla klastrów złożonych z atomów miedzi i cyrkonu wytworzonych metodą ablacji laserowej w źródle klastrów. Maksimum zliczeń odpowiada klastrom ikosaedralnym składającym się z 13 atomów Zr. Po prawej stronie rysunku widoczne jest zdjęcie próbki CAMG o składzie  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  osadzonej na podłożu ze szkła borokrzemowego.

Przedstawione w pracy [JA6] wyniki pomiarów SXR (rys. 9a) dowodzą, że struktura atomowa próbek CAMG ma charakter niekryształiczny, o czym świadczy obecność szerokiego maksimum dyfrakcyjnego („halo” amorficznego) wyraźnie widocznego po odjęciu sygnału pochodzącego od szklanego podłoża (rys. 9b). Położenie „halo” w przestrzeni wektora falowego  $Q$  wynosi  $27.43 \text{ nm}^{-1}$ , co doskonale odpowiada wartości obserwowanej w pomiarach dyfrakcji promieni X oraz neutronów dla amorficznego stopu  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  otrzymanego na drodze chłodzenia cieczy [18]. Powyższa zbieżność nie musi świadczyć o podobieństwie w uporządkowaniu bliskiego zasięgu w obu materiałach, lecz raczej dowodzi zbliżonej średniej długości korelacji pomiędzy pozycjami atomów w strukturze amorficznej.

Praca [JA6] dostarcza również pewnych informacji na temat stabilności termicznej ba-





Rysunek 8: Po lewej: Rozkładu mas klastrow złożonych z atomów miedzi i cyrkonu. Po prawej: zdjęcie próbki CAMG o składzie  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  [JA6].

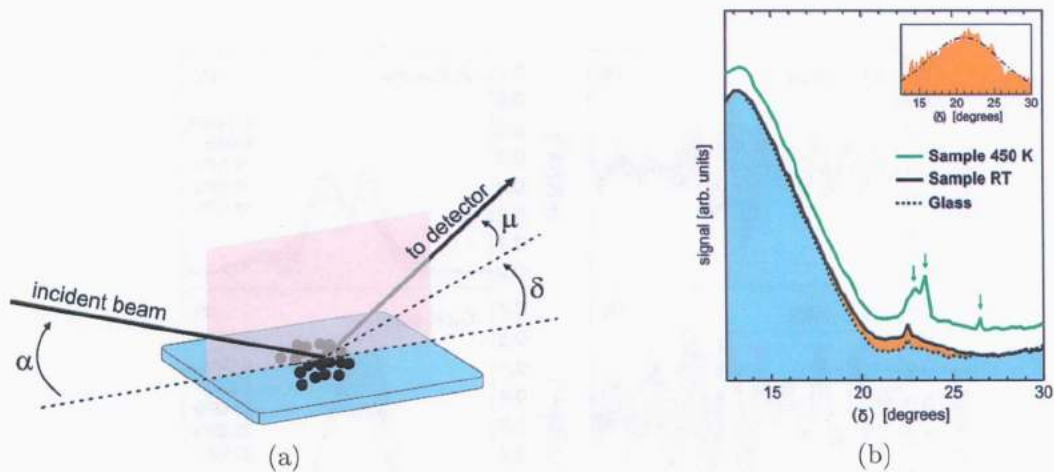
danych próbek CAMG. Rysunek 9b obok dyfraktogramu próbki  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  przetrzymywanej w temperaturze pokojowej, przedstawia dyfraktogram próbki wygrzewanej w temperaturze 450 K w próżni przez 10 minut. Zaznaczone zielonymi strzałkami piki dyfrakcyjne świadczą o obecności faz krystalicznych, które zostały zidentyfikowane jako miedź o strukturze *fcc* oraz związek międzymetaliczny CuZr o strukturze *bcc*. Zachodząca już w 450 K krystalizacja świadczy o znacznie niższej stabilności termicznej niż w przypadku szkieł otrzymywanych z cieczy, dla których temperatura krystalizacji jest o ok. 300 K wyższa. Obserwacja ta pokazuje, jak znaczący wpływ na własności metalicznego układu amorficznego ma sposób powstawania i samoorganizacji klastrow atomowych. Pomimo tak wyraźnych różnic w zachowaniu próbek CAMGs i szkieł konwencjonalnych, należy podkreślić, że sam fakt powstawania i relatywnie wysokiej stabilności próbek CAMG dowodzi intrygującej możliwości wytworzenia amorficznego metalu niejako od podstaw. W procesie takim, atomy nie ulegają zamrożeniu konfiguracyjnemu w fazie ciekłej, lecz osiągają lokalne minimum energetyczne dwuetapowo - najpierw w procesie spontanicznego tworzenia klastrow, a następnie przez samoorganizację klastrow.

#### 2.4.7 Mikroskopowy mechanizm odkształcenia sprężystego szkła Zr-Cu

Jedną z cech najwyraźniej odróżniających metale amorficzne od ich odpowiedników krystalicznych jest granica sprężystości, która dla szkieł metalicznych sięga 2%, o rząd wielkości więcej niż dla metali krystalicznych [19]. Tak wysoka granica sprężystości umożliwia wykorzystanie szkieł metalicznych do efektywnego magazynowania energii mechanicznej i jest związana z licznymi zastosowaniami w przemyśle. Pomimo intensywnych starań mających na celu wyjaśnienie mikroskopowego mechanizmu odkształcenia sprężystego szkieł metalicznych, pozostaje on w znacznej mierze niepoznany, a funkcjonujące w literaturze modele oparte są na wynikach symulacji.

Ostatnią z cyklu prezentowanych publikacji, jest praca [JA7], w której po raz pierwszy eksperymentalnie zaobserwowano zmiany w uporządkowaniu bliskiego zasięgu w szkłe metalicznym zachodzące w warunkach wysokiego ciśnienia hydrostatycznego. W tym celu przeprowadzono pomiary XAFS oraz XRD z wykorzystaniem komory wysokociśnieniowej wykonanej



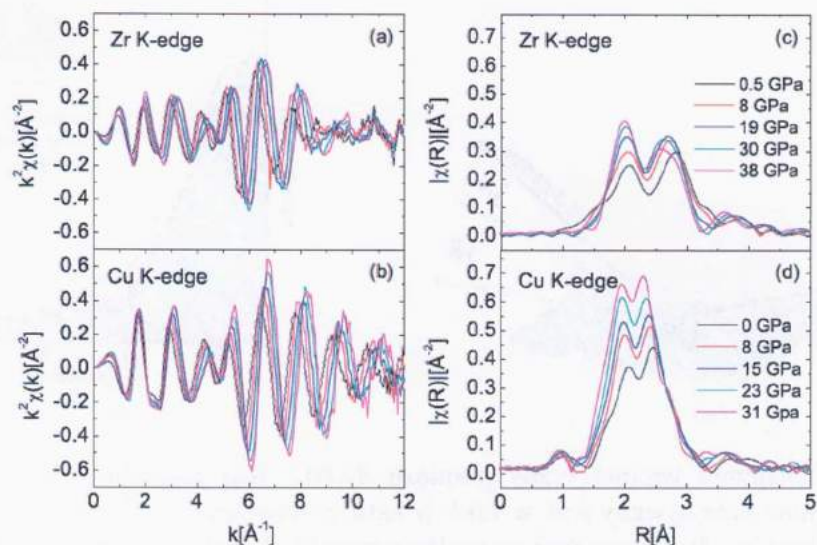


Rysunek 9: a) Schemat geometryczny pomiaru SXR. Kąt padania ( $\alpha$ ) i odbicia ( $\mu$ ) są ustalone, a pomiar dokonywany jest w funkcji kąta rozpraszania  $\delta$ . b) Dyfraktogram próbki CAMG o składzie  $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$  osadzonej na podłożu ze szkła borokrzemowego. Linia przerywana oznacza sygnał dla podłoża, czarna linia ciągła- dyfraktogram próbki na podłożu, zielona linia ciągła- próbki wygrzanej w 450 K [JA6].

z nanokrystalicznego diamentu [20], który w przeciwieństwie do konwencjonalnych komórek diamentowych nie wprowadza zniekształceń do mierzonego w eksperymencie transmisyjnym widma absorpcji [21]. Jako modelowy amorficzny stop metaliczny wybrano szkło  $\text{Zr}_{67.7}\text{Cu}_{33.3}$ , a pomiary XAFS wykonano w zakresie ciśnień od 0 do 38 GPa, dla krawędzi absorpcji miedzi i cyrkonu, rejestrując pomiędzy pomiarami XAFS obrazy dyfrakcyjne próbki w modzie transmisyjnym.

Już wstępna analiza danych EXAFS pokazuje, że amplituda oscylacji EXAFS jest wyraźnie większa dla krawędzi miedzi niż dla krawędzi cyrkonu (rys. 10), a rozbieżność ta rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia. Ponieważ amplituda sygnału EXAFS maleje wraz z rosnącym nieporządkiem strukturalnym wokół atomów absorbera, powyższa obserwacja dowodzi wyższego stopnia uporządkowania wokół atomów miedzi niż wokół cyrkonu. Z punktu widzenia modelu gęsto upakowanych klastrów atomowych, wniosek ten oznacza, że atomami centralnymi klastrów są w przeważającej mierze atomy miedzi, podczas gdy atomy cyrkonu należą w większości do atomów zewnętrznej powłoki klastrów.

Podczas wzrostu ciśnienia hydrostatycznego wywieranego na próbkę, jej objętość maleje, a zależność tę opisuje równanie stanu, w którym parametrem jest współczynnik ściśliwości objętościowej  $B$ . W pracy [JA7] wykorzystano równanie stanu Bircha–Murnaghana [22] postaci  $P(V_0/V) = 3B/2[(V_0/V)^{7/3} - (V_0/V)^{5/3}]$  do wyznaczenia własności sprężystych poszczególnych rodzajów par atomowych. Argumentem funkcji stanu  $P(V_0/V)$  jest względna zmiana objętości, gdzie  $P$  oznacza ciśnienie,  $V$  objętość układu w ciśnieniu  $P$ , a  $V_0$  objętość w  $P = 0$ . Ponieważ wynikiem dopasowań EXAFS są odległości międzyatomowe, a nie objętość, do wyznaczenia wartości  $B$  dla poszczególnych par atomowych użyto względnych zmian odległości międzyatomowych  $(R_0/R)^3$  gdzie  $R$  oznacza zależną od ciśnienia średnią odległość międzyatomową dla jednej z występujących w układzie par (Cu-Cu, Cu-Zr/Zr-Cu lub Zr-Zr), a  $R_0$

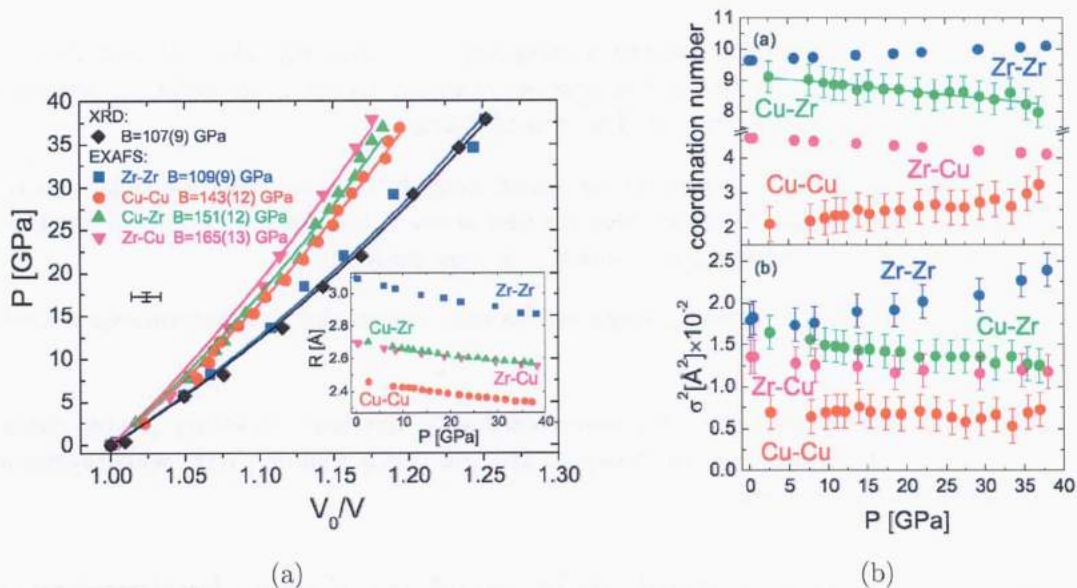


Rysunek 10: Widma EXAFS cyrkonu i miedzi (lewa część rysunku) oraz ich transformaty Fouriera (prawa część rysunku) dla wybranych wartości ciśnienia [JA7].

odległość dla tej pary w  $P = 0$ . Globalny współczynnik  $B$  układu wyznaczono wykorzystując wyniki pomiarów dyfrakcyjnych. Względną zmianę objętości wyznaczono w tym przypadku ze stosunku  $Q_m/Q_{m0}$ , gdzie  $Q_m$  i  $Q_{m0}$  są odpowiednio położeniem pierwszego maksimum dyfrakcyjnego dla  $P > 0$  i  $P = 0$ . Na rysunku 11a przedstawiono wyniki dopasowań funkcją Bircha–Murnaghana dla danych EXAFS oraz XRD. Wartość  $B = 107(9)$  otrzymana z danych dyfrakcyjnych jest bardzo bliska współczynnikowi ściśliwości objętościowej szkieletu Cu-Zr wynikającej z pomiarów makroskopowych [23]. Wartości  $B$  uzyskane z wyników EXAFS świadczą o istnieniu hierarchii sztywności poszczególnych par atomowych, z których najbardziej podatne na odkształcenie są pary Zr-Zr, a najsztwniejsze pary Cu-Zr/Zr-Cu (wartości  $R_{Cu-Zr}$  i  $R_{Zr-Cu}$  fizycznie reprezentują te same pary, jednak zostały wyznaczone z dwóch niezależnych pomiarów EXAFS, odpowiednio dla krawędzi Cu i Zr). Ponieważ przeważające w badanym stopie atomy cyrkonu należą w większości do zewnętrznej powłoki klastrów zbudowanych wokół miedzi, oddziaływanie między nimi określa sztywność struktury amorficznej. Potwierdzeniem tego faktu jest doskonała zgodność między współczynnikiem ściśliwości objętościowej par Zr-Zr i wartością uzyskaną z pomiarów XRD odpowiadającą globalnemu współczynnikowi  $B$  układu.

Istnienie hierarchii sztywności par znajduje swoje odbicie w ewolucji cząstkowych liczb koordynacyjnych oraz parametru nieuporządkowania dla atomów miedzi i cyrkonu. Ponieważ pary atomów tego samego rodzaju (Zr-Zr i Cu-Cu) są najłatwiej odkształcane pod wpływem naprężenia zewnętrznego, wzrostowi gęstości układu towarzyszy wzrost udziału par Zr-Zr i Cu-Cu kosztem par Cu-Zr/Zr-Cu (górny wykres na rys. 11b). Z tego samego względu, podczas wzrostu ciśnienia, rośnie nieporządek strukturalny wśród par Zr-Zr (w przypadku par Cu-Cu parametr  $\sigma^2$  pozostaje w granicy błędów stały), podczas gdy rozrzut odległości między atomami miedzi i cyrkonu staje się coraz mniejszy (dolny wykres na rys. 11b).





Rysunek 11: a) Wyniki dopasowań funkcją Birch–Murnaghana dla danych EXAFS oraz XRD. Wstawiony wykres przedstawia zależność odległości od ciśnienia dla poszczególnych rodzajów par atomowych. b) Zależności od ciśnienia cząstkowych liczb koordynacyjnych (góra) oraz parametru nieuporządkowania (dół) [JA7].

Praca [JA7] jako pierwsza pokazała w tak szczegółowy sposób zmiany w uporządkowaniu atomów towarzyszące odkształceniu metalu amorficznego. Główne wnioski płynące z tej pracy potwierdzają wcześniejsze sugestie o złożonym, nieafinicznym charakterze odkształcenia szkieł metalicznych [24] oraz o występowaniu zjawiska „dziedziczenia” właściwości mechanicznych szkła po atomach rozpuszczalnika [25].

#### 2.4.8 Podsumowanie osiągnięcia

Przedstawiony powyżej jednotematyczny cykl publikacji obejmuje zespół wzajemnie powiązanych zagadnień dotyczących struktury i właściwości szkieł metalicznych. Najważniejsze wyniki otrzymane w należących do cyklu pracach zostały wymienione poniżej.

- Określenie parametrów lokalnego uporządkowania atomowego w amorficznych stopach aluminium-ziemie rzadkie-metale przejściowe oraz wykazanie, że zeszklenie w tej grupie materiałów może być wytłumaczone jako efekt gęstego upakowania klastrów atomowych
- Szczegółowe scharakteryzowanie struktury atomowej szkieł z rodziny Zr-Cu i wykazanie powszechności lokalnych elementów o strukturze ikosaedru
- Określenie wpływu dodatku aluminium na parametry struktury lokalnej szkieł Zr-Cu
- Doświadczalne potwierdzenie koncepcji „superklastrów” w amorficznych stopach Zr-Cu

- Określenie związku pomiędzy strukturą atomową i elektronową szkieletu układu Zr-Cu i wykazanie faktu, że model elektronów prawie swobodnych nie może wyjaśnić wysokiej zdolności szklotwórczej obserwowanej w tym układzie.
- Wykazanie doświadczalnie, że amorficzny metal może być wytworzony nie tylko na drodze gwałtownego chłodzenia cieczy, lecz również przez spontaniczne tworzenia klastrów w fazie gazowej, a następnie ich samoorganizację na podłożu
- Szczegółowe określenie mikroskopowego mechanizmu odkształcenia elastycznego w szkle Zr-Cu

We wszystkich wymienionych powyżej obszarach badań uzyskano znaczący postęp dzięki zastosowaniu nowoczesnych technik badawczych, których cechą wspólną było wykorzystanie promieniowania synchrotronowego.

### 3 Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

#### 3.1 Omówienie działalności naukowo badawczej

W roku 2001, rozpocząłem studia doktoranckie na Wydziale Fizyki PW. W trakcie studiów, w latach 2002-2003 odbyłem niemal roczny staż na Politechnice w Grenoble gdzie pracowałem w międzynarodowym zespole profesora Yavari'ego. Podczas pobytu w Grenoble po raz pierwszy zetknąłem się z problematyką zastosowania promieniowania synchrotronowego do badania właściwości fizycznych metalicznych układów amorficznych. W swojej pracy doktorskiej dotyczącej mechanizmów i kinetyki nanokrystalizacji w amorficznych stopach aluminium wykorzystałem wyniki otrzymane w laboratoriach ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) w Grenoble oraz DESY (*Deutsches Elektronen-Synchrotron*) w Hamburgu. Zarówno w trakcie studiów doktoranckich, jak i po ich ukończeniu w roku 2006, ponad trzydziestokrotnie uczestniczyłem w eksperymentach prowadzonych w ESRF oraz DESY. Pełna lista projektów w ESRF i DESY w których uczestniczyłem jako jeden z wnioskodawców została przedstawiona w punkcie 3.3). Zdobyte podczas tych prac doświadczenie pozwoliło mi na rozwinięcie szeroko zakrojonej współpracy naukowej z wiodącymi w skali światowej ośrodkami badawczymi, między innymi z Francji, Niemiec, Japonii oraz Grecji. Po uzyskaniu stopnia doktora, swoje zainteresowania naukowe skierowałem ku badaniom synchrotronowym dotyczącym struktury oraz związanymi z nią właściwościami szkieletu metalicznych. Dostrzegłem znaczne możliwości jakie daje wykorzystanie zjawiska rozpraszania i absorpcji promieni X, w szczególności ilościowej interpretacji wyników metod XRD oraz XAFS. Przedstawione w punkcie 2 niniejszego autoreferatu osiągnięcie stanowi obejmuje część tego obszaru badań, nie wyczerpuje jednak w pełni tematyki mojej działalności naukowo-badawczej. Oprócz metod synchrotronowych, w obszarze moich intensywnych zainteresowań znajdują się metody analizy termicznej, takie jak różnicowa analiza termiczna, skaningowa kalorymetria różnicowa oraz termograwimetria.

Prace wymienione w punkcie 3.2, a nie ujęte w cyklu wskazanym jako osiągnięcie naukowe, mogą zostać przypisane do jednej z następujących grup zagadnień:



- Struktura i właściwości szkieł i cieczy metalicznych badane metodami dyfrakcji i absorpcji promieni X
- Krystalizacja szkieł metalicznych badana metodą jednoczesnego nisko- i szerokokątowego rozpraszania promieni X
- Lokalna struktura atomowa półprzewodników badana metodą XAFS
- Zjawiska transportu elektronowego w amorficznych stopach metalicznych badane metodami pomiaru oporu elektrycznego i siły termoelektrycznej
- Właściwości termodynamiczne cieczy jonowych badane metodami kalorymetrycznymi
- Właściwości termodynamiczne manganitów badane metodami kalorymetrycznymi
- Stabilność termiczna polimerów azobenzenowych badana metodami analizy termicznej
- Właściwości mechaniczne szybko chłodzonych stopów aluminium

### 3.2 Wskaźniki bibliometryczne i lista publikacji

Wskaźniki bibliometryczne według bazy Thomson Reuters Web of Science na dzień 23 stycznia 2017.

- Łączna liczba publikacji po uzyskaniu stopnia doktora: **28**
- Łączna liczba publikacji przed uzyskaniem stopnia doktora: **7**
- Łączna liczba cytowań: **313**
- Łączna liczba cytowań z wyłączeniem autocytowań: **267**
- Indeks Hirscha: **11**
- Sumaryczny *impact factor* według listy Journal Citation Reports zgodnie z rokiem opublikowania: **78.65**

#### Lista publikacji po uzyskaniu stopnia doktora (28 prac):

1. **Antonowicz J.**, Pietnoczka A., Evangelakis G. A., Mathon O., Kantor I., Pascarelli S., Kartouzian A., Shinmei T., Irifune, T. Atomic-level mechanism of elastic deformation in the Zr-Cu metallic glass (2016), *Physical Review B* 93 art. no. 144115
2. Zawadzki M., Krolikowska M., **Antonowicz J.**, Lipinski P., Karpinska M., Physicochemical and thermodynamic properties of the 1-alkyl-1-methylmorpholinium bromide, [C1Cn=3,4,5MOR]Br, or 1-methyl-1-pentylpiperidinium bromide, [C1C5PIP]Br + water binary systems (2016) *Journal of Chemical Thermodynamics*, 98, pp. 324–337

3. Kozanecka-Szmigiel A., Konieczkowska J., Świtkowski K., **Antonowicz J.**, Trzebicka B., Szmigiel D., Schab-Balcerzak E., Influence of supramolecular interactions on photoresponsive behavior of azobenzene poly(amide imide)s (2016) *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 318, pp 114-123.
4. Georgarakis, K., Henet, L., Evangelakis, G.A., **Antonowicz, J.**, Bokas, G.B., Honkimaki, V., Bytchkov, A., Chen, M.W., Yavari, A.R. Probing the structure of a liquid metal during vitrification (2015) *Acta Materialia*, 87, pp. 174-185.
5. Thaljaoui, R., Boujelben, W., Pękała, M., Pękała, K., **Antonowicz, J.**, Fagnard, J.-F., Vanderbemden, P., Dąbrowska, S., Mucha, J. Structural, magnetic and magnetotransport properties of monovalent doped manganite  $\text{Pr}_{0.55}\text{K}_{0.05}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  (2014) *Journal of Alloys and Compounds*, 611, pp. 427-432.
6. **Antonowicz, J.**, Pietnoczka, A., Pękała, K., Latuch, J., Evangelakis, G.A. Local atomic order, electronic structure and electron transport properties of Cu-Zr metallic glasses (2014) *Journal of Applied Physics*, 115 (20), art. no. 203714, .
7. Kartouzian, A., **Antonowicz, J.**, Lünskens, T., Lagogianni, A., Heister, P., Evangelakis, G., Felici, R. Toward cluster-assembled metallic glasses (2014) *Materials Express*, 4 (3), pp. 228-234.
8. Bacewicz, R., **Antonowicz, J.**, Podsiadło, S., Schorr, S. Local structure in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  studied by the XAFS method (2014) *Solid State Communications*, 177, pp. 54-56.
9. Królikowska, M., Padaszyński, K., Królikowski, M., Lipiński, P., **Antonowicz, J.** Vapor - Liquid phase equilibria and excess thermal properties of binary mixtures of ethylsulfate-based ionic liquids with water: New experimental data, correlations, and predictions (2014) *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53 (47), pp. 18316-18325.
10. Królikowska, M., Padaszyński, K., Hofman, T., **Antonowicz, J.** Heat capacities and excess enthalpies of the (N-hexylisoquinolinium thiocyanate ionic liquid + water) binary systems (2012) *Journal of Chemical Thermodynamics*, 55, pp. 144-150.
11. Yavari, A.R., Georgarakis, K., **Antonowicz, J.**, Stoica, M., Nishiyama, N., Vaughan, G., Chen, M., Pons, M. Crystallization during bending of a Pd-based metallic glass detected by x-ray microscopy (2012) *Physical Review Letters*, 109 (8), art. no. 085501.
12. **Antonowicz, J.**, Pietnoczka, A., Drobiazg, T., Almyras, G.A., Papageorgiou, D.G., Evangelakis, G.A. Icosahedral order in Cu-Zr amorphous alloys studied by means of X-ray absorption fine structure and molecular dynamics simulations (2012) *Philosophical Magazine*, 92 (15), pp. 1865-1875.
13. Pietnoczka, A., Bacewicz, R., Slupiński, T., **Antonowicz, J.**, Wei, S.-H. Local structure around Te in heavily doped GaAs:Te using X-ray Absorption Fine Structure (2012) *Acta Physica Polonica A*, 121 (4), pp. 879-882.



14. **Antonowicz, J.**, Pietnoczka, A., Zalewski, W., Bacewicz, R., Stoica, M., Georganakis, K., Yavari, A.R. Local atomic structure of Zr-Cu and Zr-Cu-Al amorphous alloys investigated by EXAFS method (2011) *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (SUPPL. 1), pp. S34-S37.
15. Georganakis, K., Louzguine-Luzgin, D.V., **Antonowicz, J.**, Vaughan, G., Yavari, A.R., Egami, T., Inoue, A. Variations in atomic structural features of a supercooled Pd-Ni-Cu-P glass forming liquid during in situ vitrification (2011) *Acta Materialia*, 59 (2), pp. 708-716.
16. **Antonowicz, J.** Atomic packing and phase separation in Al-rare earth metallic glasses (2010) *Journal of Materials Science*, 45 (18), pp. 5040-5044.
17. Pękała, K., **Antonowicz, J.**, Jaśkiewicz, P., Drobiazg, T., Konupek, J. Influence of quasicrystalline phase on transport processes in Zr<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub> amorphous alloy (2010) *Journal of Alloys and Compounds*, 500 (2), pp. 145-148.
18. Zalewski, W., Bacewicz, R., **Antonowicz, J.**, Pietnoczka, A., Evstigneeva, T.L., Schorr, S. XAFS study of kesterite, kuramite and stannite type alloys (2010) *Journal of Alloys and Compounds*, 492 (1-2), pp. 35-38
19. Pietnoczka, A., Pękała, M., Bacewicz, R., Drozd, V., Fagnard, J.F., Vanderbemden, P., **Antonowicz, J.**, Zalewski, W. Local structure of Mn in (La<sub>1-x</sub>Hox)<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> studied by X-ray absorption fine structure (2010) *Acta Physica Polonica A*, 117 (2), pp. 281-285.
20. **Antonowicz, J.**, Kędzierski, M., Jezierska, E., Latuch, J., Yavari, A.R., Greer, L., Panine, P., Sztucki, M. Small-angle X-ray scattering from phase-separating amorphous metallic alloys undergoing nanocrystallization (2009) *Journal of Alloys and Compounds*, 483 (1-2), pp. 116-119.
21. Georganakis, K., Yavari, A.R., Louzguine-Luzgin, D.V., **Antonowicz, J.**, Stoica, M., Li, Y., Satta, M., Lemoulec, A., Vaughan, G., Inoue, A. Atomic structure of Zr-Cu glassy alloys and detection of deviations from ideal solution behavior with Al addition by x-ray diffraction using synchrotron light in transmission (2009) *Applied Physics Letters*, 94 (19), art. no. 191912, .
22. Li, Y., Georganakis, K., Pang, S., **Antonowicz, J.**, Charlot, F., LeMoulec, A., Zhang, T., Yavari, A.R. AlNiY chill-zone alloys with good mechanical properties (2009) *Journal of Alloys and Compounds*, 477 (1-2), pp. 346-349.
23. **Antonowicz, J.**, Louzguine-Luzgin, D.V., Yavari, A.R., Georganakis, K., Stoica, M., Vaughan, G., Matsubara, E., Inoue, A. Atomic structure of Zr-Cu-Al and Zr-Ni-Al amorphous alloys (2009) *Journal of Alloys and Compounds*, 471 (1-2), pp. 70-73
24. Zalewski, W., **Antonowicz, J.**, Bacewicz, R., Latuch, J. Local atomic order in Al-based metallic glasses studied using XAFS method (2009) *Journal of Alloys and Compounds*, 468 (1-2), pp. 40-46.

25. Louzguine-Luzgin, D.V., **Antonowicz, J.**, Georganakos, K., Vaughan, G., Yavari, A.R., Inoue, A. Real-space structural studies of Cu-Zr-Ti glassy alloy (2008) *Journal of Alloys and Compounds*, 466 (1-2), pp. 106-110.
26. **Antonowicz, J.**, Jezierska, E., Kedzierski, M., Yavari, A.R., Greer, L., Panine, P., Sztucki, M. Early stages of phase separation and nanocrystallization in Al-rare earth metallic glasses studied using SAXS/WAXS and HRTEM methods (2008) *Reviews on Advanced Materials Science*, 18 (5), pp. 454-458
27. Zalewski, W., Bacewicz, R., **Antonowicz, J.**, Schorr, S., Streeck, C., Korzun, B. Local structure of Mn dopants in CuAlS<sub>2</sub> and CuGaS<sub>2</sub> (2008) *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 205 (10), pp. 2428-2436.
28. **Antonowicz, J.** Phase separation and nanocrystal formation in Al-based metallic glasses (2007) *Journal of Alloys and Compounds*, 434-435 (SPEC. ISS.), pp. 126-130.

**Lista publikacji przed uzyskaniem stopnia doktora (7 prac):**

1. **Antonowicz, J.**, Yavari, A.R., Botta, W.J., Panine, P. Phase separation and nanocrystallization in Al<sub>92</sub>Sm<sub>8</sub> metallic glass (2006) *Philosophical Magazine*, 86 (27), pp. 4235-4242.
2. Bacewicz, R., **Antonowicz, J.** XAFS study of amorphous Al-RE alloys (2006) *Scripta Materialia*, 54 (6), pp. 1187-1191.
3. **Antonowicz, J.** Time-resolved X-ray diffraction study of nanocrystallization in Al-based metallic glasses (2005) *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 (30-32), pp. 2383-2387.
4. Pękała, K., Latuch, J., Jaśkiewicz, P., Nowiński, L., **Antonowicz, J.** Electron structure, stability and nanocrystallization of Al - based amorphous alloys (2004) *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 20-21, pp. 494-498.
5. **Antonowicz, J.**, Yavari, A.R., Vaughan, G. Nanocrystallization of Al<sub>92</sub>Sm<sub>8</sub> amorphous alloy studied in situ by real-time x-ray diffraction (2004) *Nanotechnology*, 15 (8), pp. 1038-1042.
6. Pękała, K., Latuch, J., Kulik, T., **Antonowicz, J.**, Jaśkiewicz, P. Magnetic and transport properties of nanocrystallizing supercooled amorphous alloy Fe<sub>74</sub>Al<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>P<sub>11</sub>B<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>Cu<sub>1</sub> (2004) *Materials Science and Engineering A*, 375-377 (1-2 SPEC. ISS.), pp. 377-380.
7. **Antonowicz, J.**, Jaśkiewicz, P., Nowiński, L., Pękała, K. Analysis of nanocrystallization process of amorphous Al<sub>90</sub>Y<sub>10</sub> alloy (2003) *Journal of Non-Crystalline Solids*, 329 (1-3), pp. 77-81.



### 3.3 Udział w projektach badawczych

- Projekt badawczy 2011/01/D/ST5/02760 „Ciecze jonowe jako nowe materiały w chłodnictwie absorpcyjnym – badania fizykochemiczne i termodynamiczne” finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, wykonawca
- Kierowanie w latach 2014-2015 projektem „High-pressure atomic structure of metallic glasse” koordynowanym przez Premier Research Institute for Ultrahigh-pressure Sciences (PRIUS), należącego do Geodynamics Research Center na Ehime University (Japonia).

#### Projekty eksperymentów recenzowanych przez zespoły ekspertów w międzynarodowych ośrodkach badawczych:

- „Spinodal decomposition versus nucleation and growth in Al-based metallic glasses” projekt nr ME-758 realizowany w laboratorium synchrotronowym European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Francja, 2003, **współwnioskodawca**
- „Early stages of crystallization and phase-separation in Al-based metallic glasses” projekt nr ME-1178 realizowany w laboratorium synchrotronowym European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Francja, 2005, **współwnioskodawca**
- „Atomic order in Zr-Cu-Al and Zr-Ni-Al metallic glasses”, projekt nr I-20090245 EC realizowany w laboratorium synchrotronowym Deutsches Elektronen-Synchrotron, 2009, **współwnioskodawca**
- „Local atomic structure of Zr-Cu-Al and Zr-Ni-Al amorphous alloys”, projekt I-20100255 EC realizowany w laboratorium synchrotronowym Deutsches Elektronen-Synchrotron, 2010, **główny wnioskodawca**
- „Local structure in kesterite-type compounds” projekt nr I-20110432 EC realizowany w laboratorium synchrotronowym Deutsches Elektronen-Synchrotron, 2011, **współwnioskodawca**
- „Local structure around Te atoms in heavily doped GaAs: Te and GaAs:Te, Si” projekt nr I-20110593 EC realizowany w laboratorium synchrotronowym Deutsches Elektronen-Synchrotron, 2011, **współwnioskodawca**
- „High-pressure amorphous structures in Zr-Cu metallic glass” projekt nr HD-594 realizowany w laboratorium synchrotronowym European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Francja, 2011, **główny wnioskodawca**
- „X-ray microscopy of crystallisation of shear bands in metallic glasses” projekt nr HC-646 realizowany w laboratorium synchrotronowym European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Francja, 2012, **współwnioskodawca**

- „Cluster-assembled metallic glasses” projekt nr HC-620 realizowany w laboratorium synchrotronowym European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Francja, 2012, **główny wnioskodawca**
- „Pressure-induced structural transformations in Ce-Al metallic glasses” projekt nr HC-1014 realizowany w laboratorium synchrotronowym European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Francja, 2013, **główny wnioskodawca**
- „Structural characteristics of cluster-assembled metallic glasses” projekt nr HC-2126 realizowany w laboratorium synchrotronowym European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Francja, 2015, **główny wnioskodawca**
- „Photoinduced lattice relaxation in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> photovoltaic material” projekt nr HC-2426 realizowany w laboratorium synchrotronowym European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Francja, 2016, **współwnioskodawca**
- „Crystallization kinetics of metallic glasses via femtosecond laser heating” projekt nr I-20160581 EC realizowany w laboratorium synchrotronowym Deutsches Elektronen-Synchrotron, Hamburg, Niemcy, 2017, **główny wnioskodawca**

### 3.4 Najważniejsze wyróżnienia wynikające z prowadzenia badań naukowych

- Siedem referatów zaproszonych dotyczących synchrotronowych badań struktury i właściwości szkieł metalicznych:
  - *International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials*, referat pt. „Phase separation and nanocrystal formation in Al-based metallic glasses”, Paryż 2005
  - *International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials*, referat pt. „Structural and thermodynamical aspects of phase separation in binary metallic glasses”, Pekin 2009
  - *WPI-Europe Workshop*, referat pt. „Atomic clusters and amorphous phase separation in binary Al-rare earth metallic glasses”, Grenoble 2009
  - *The International Conference on Advanced Materials ICAM*, referat pt. „Efficient atomic packing and amorphous phase separation in Al-rare earth metallic glasses”, Rio de Janeiro 2009
  - *International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials*, referat pt. „Short-range order in Zr<sub>67</sub>Cu<sub>33</sub> metallic glass under high pressure”, Turyn 2013
  - *International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials*, referat pt. „X-ray absorption fine structure: a technique to probe local order of metallic glasses”, Paryż 2015



– *EMN Meeting on Metallic Glasses*, referat pt. „Short-range order in metallic glasses via X-ray absorption spectroscopy”, Kuala Lumpur 2016

- Członek komitetu recenzentów naukowych (panel C04) wniosków składanych do European Synchrotron Radiation Facility (od 2014 r.)
- Recenzent w czasopismach takich jak *Nature Communications* (dwie recenzje), *Physical Review Letters* (jedna recenzja) i *Physical Review B* (dwie recenzje) oraz 13 innych czasopismach z listy JCR (łącznie 71 recenzji)
- Członek zespołu redakcyjnego czasopisma *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* (od 2015 r.)
- Nagroda indywidualna I stopnia JM Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe w latach 2011-2012 (2013 r.)
- Nagroda indywidualna I stopnia JM Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe w latach 2014-2015 (2016 r.)
- Nagroda zespołowa I stopnia Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe w latach 2007-2008 (2009 r.)



# Bibliografia

- [1] Greer, A. L. *Science* **267**, 1947–1953 (1995).
- [2] Klement, W., Willens, R. H., and Duwez, P. *Nature* **187**, 869–870 (1960).
- [3] Miracle, D. B. *Nature Mat.* **3**, 697–702 (2004).
- [4] Bunker, G. *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. Cambridge University Press, (2010).
- [5] Inoue, A. *Prog. Mater. Sci.* **43**, 365–520 (1998).
- [6] Inoue, A. *Acta Mater.* **48**, 279–306 (2000).
- [7] Cheng, Y. Q., Ma, E., and Sheng, H. W. *Phys. Rev. Lett.* **102**(24), 245501 Jun (2009).
- [8] Georgarakis, K., Yavari, A., Louzguine-Luzgin, D., Antonowicz, J., Stoica, M., Li, Y., Satta, M., LeMoulec, A., Vaughan, G., and Inoue, A. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 191912–1 (2009).
- [9] Georgarakis, K., Louzguine-Luzgin, D. V., Antonowicz, J., Vaughan, G., Yavari, A. R., Egami, T., and Inoue, A. *Acta Mater.* **59**(2), 708 – 716 (2011).
- [10] Georgarakis, K., Hennet, L., Evangelakis, G., Antonowicz, J., Bokas, G., Honkimaki, V., Bytchkov, A., Chen, M., and Yavari, A. *Acta Mater.* **87**, 174 – 186 (2015).
- [11] Frank, F. C. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)* **215**, 43–46 (1952).
- [12] Rehr, J. J. and Albers, R. C. *Rev. Mod. Phys.* **72**, 621–654 (2000).
- [13] Almyras, G., Lekka, C., Mattern, N., and Evangelakis, G. *Scripta Mater.* **62**, 33 –36 (2010).
- [14] Doye, J. P. K. and Meyer, L. *Phys. Rev. Lett.* **95**(6), 063401–4 Aug (2005).
- [15] Nagel, S. R. and Tauc, J. *Phys. Rev. Lett.* **35**, 380–383 Aug (1975).
- [16] Mizutani, U. *Introduction to the electron theory of metals*. Cambridge University Press, (2001).





- [17] Kartouzian, A. *Nanoscale Res Lett.* **8**(1), 339 (2013).
- [18] Mattern, N., Jóvári, P., Kaban, I., Gruner, S., Elsner, A., Kokotin, V., Franz, H., Beuneu, B., and Eckert, J. *J. Alloys Compd.* **485**, 163–169 (2009).
- [19] Greer, A. L. and Sun, Y. H. *Phil. Mag.* **96**(16), 1643–1663 (2016).
- [20] Irifune, T., Kurio, A., Sakamoto, S., Inoue, T., and Sumiya, H. *Nature* **421**, 599–600 (2003).
- [21] Ishimatsu, N., Matsumoto, K., Maruyama, H., Kawamura, N., Mizumaki, M., Sumiya, H., and Irifune, T. *J. Synchrotron Rad.* **19**(5), 768–772 Sep (2012).
- [22] Birch, F. *J. Geophys. Res.* **57**, 227–286 (1952).
- [23] Wang, W. H. *Prog. Mater. Sci.* **57**(3), 487–656 (2012).
- [24] Ding, J., Cheng, Y. Q., and Ma, E. *Appl. Phys. Lett.* **101**(12), 121917 (2012).
- [25] Wang, W. H. *Nature Mat.* **11**, 275–276 (2012).

