

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych,  
Polska Akademia Nauk

ul. Okólna 2, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław

Prof. dr hab. Krzysztof Rogacki

Oddział Niskich Temperatur i Nadprzewodnictwa

telefon: +71 3954317, fax: +71 3441029

e-mail: k.rogacki@int.pan.wroc.pl



## RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr. Przemysław Witolda Iwanowskiego

p.t. ***"Monokryształy i nanocząstki wybranych manganitów i kobałtytów –  
wytwarzanie oraz właściwości magnetyczne"***

Praca poświęcona jest otrzymywaniu i badaniom wybranych właściwości fizycznych lantanowych i samarowych perowskitów na bazie manganu i kobaltu z podstawieniami wapnia. Manganity i kobałtyty w postaci poli- i monokrystalicznej badane są intensywnie od ponad 50 lat i właściwości ich są dość dobrze poznane, natomiast wiedza na temat tych związków występujących w postaci materiałów nanorozmiarowych jest stosunkowo niewielka. Tematy dotyczące manganitów i kobałtytów są zwykle ambitne, ponieważ właściwości tych perowskitów silnie zależą nie tylko od domieszkowania ładunkowego i spinowego, ale również od stechiometrii tlenowej, której dokładne określenie jest w zależności od metody trudne lub pracochłonne. Dodatkowym czynnikiem utrudniającym analizę zmian spowodowanych podstawieniami jest tzw. efekt niedopasowania (tolerance factor effect) wywołujący zmianę właściwości perowskitów w szerokim zakresie, nawet w przypadku podstawień izowalencyjnych. Dla nanomateriałów, na wymienione utrudnienia nakłada się jeszcze wpływ efektów rozmiarowych, który w przypadku ziaren o średnicy mniejszej niż 30 nm może być znaczny. Zmierzam do tego, aby stwierdzić, że podjęty temat jest ambitny i pełna jego realizacja przez młodego badacza nie jest możliwa bez dobrego przygotowania merytorycznego i bardzo dużego zaangażowania.

W pracy badano manganity i kobałtyty w postaci materiałów nanorozmiarowych oraz, dla porównania, poli- i monokrystalicznych. Materiały te otrzymywano różnymi metodami, m. in. stosunkowo prostą metodą syntezy w fazie stałej oraz bardziej wyrafinowaną polegającą na wzroście kryształów na zarodki z roztworu wysokotemperaturowego z wykorzystaniem elektrolizy. Nanomateriały o rozmiarze ziaren od kilkunastu do kilkuset nm otrzymywano zmodyfikowaną metodą zol-żel. Zbadano właściwości strukturalne i magnetyczne otrzymanych materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem temperatur krytycznych (Curie i Neela) oraz zachowań magnetyzacji i zmiennoprądowej podatności

magnetycznej w stanie uporządkowania magnetycznego. Dla próbek monokrystalicznych określono wpływ warunków otrzymywania i wygrzewania w argonie (regulacja stechiometrii tlenowej) na niektóre z wymienione właściwości. Dla próbek nanomateriałowych przebadano wpływ rozmiaru ziaren na wartość temperatury krytycznej i zachowanie magnetyzacji, w tym przesunięcie pętli histerezy na skutek zjawiska indukowanej anizotropii jednokierunkowej. W odniesieniu do nanocząstek manganitów, niektóre wyniki zostały zinterpretowane w oparciu o model rdzeniowo-powłokowy (tzw. model „core-shell”). W przypadku nanocząstek kobałtytów niektóre wyniki zostały wyjaśnione w oparciu o zmianę stanu spinowego kobałtu.

Przedstawiona do recenzji praca liczy 126 stron i składa się z krótkiego wstępu, pięciu zasadniczych rozdziałów, podsumowania, spisu literatury, listy 7 współautorskich prac z udziałem doktoranta oraz załącznika (Tabele z wartościami parametrów sieciowych badanych próbek). W jednej pracy doktorant jest na liście autorów na pierwszym miejscu (Cryst. Res. & Technol. – 2010), w pozostałych pracach na miejscach dość odległych. Prace opublikowano w latach 2010-2012 w recenzowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, w tym jedna praca w tak renomowanym jak J. Phys. Chem. C (2012) i dwie w J. Appl. Phys. (2010 i 2012).

Rozdział 2 jest zwięzłym i dobrym wprowadzeniem do zagadnień z zakresu struktury, właściwości magnetycznych i otrzymywania manganitów i kobałtytów, które to zagadnienia będą potem wykorzystywane do interpretacji wyników eksperymentalnych. Wyczerpująco przedstawiono tu podstawowe zjawiska/mechanizmy fizyczne odpowiedzialne za rodzaje uporządkowania magnetycznego występującego w badanych materiałach. W rozdziale trzecim jasno sformułowano cel pracy, który w pełni zgadza się z tytułem. Rozdział czwarty poświęcony jest syntezie domieszkowanych wapniem manganitów i kobałtytów w postaci próbek polikrystalicznych, monokryształów i nanocząstek. Autor testuje szereg różnych metod otrzymywania wymienionych materiałów oraz optymalizuje warunki ich syntezy. Rozdział piąty zawiera starannie przeprowadzoną analizę struktury, składu chemicznego i morfologii badanych materiałów z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej (EDX, STEM i HRTEM). Wyniki przedstawione w rozdziałach czwartym i piątym stanowią moim zdaniem oryginalny, wartościowy i głównie własny wkład doktoranta do recenzowanej pracy. Wyniki te oceniam wysoko.

Rozdział szósty poświęcony jest badaniom charakterystyk magnetycznych otrzymanych materiałów oraz wykazaniu różnic i podobieństw ich właściwości, szczególnie w odniesieniu do materiałów nanorozmiarowych. Najciekawsze i najlepiej zinterpretowane wyniki tej części pracy dotyczą moim zdaniem badań przeprowadzonych na serii domieszkowanych wapniem nanocząstek manganitów lantanowych i samarowych otrzymanych na uniwersytecie Ben-Guriona w Beer-Shevie w Izraelu. Wyniki te w przeważającej części zostały już opublikowane w kilku pracach z udziałem doktoranta (patrz

prace 2, 4, 5, 7 w spisie prac współautorskich). Niestety, w rozprawie nie zaznaczono, które rysunki skopiowano lub zaadaptowano z opublikowanych prac, co utrudniło ocenę wkładu doktoranta. I tak, np., rysunki 6.25, 6.27 i 6.28 pochodzą z pracy Nr 4, rysunki 6.30, 6.32-6.34 z pracy Nr 5, rysunki 6.37, 6.38, 6.40, 6.41, 6.46 i 6.47 z pracy Nr 2 itd. Podpisy pod rysunkami pochodzącymi z opublikowanych prac powinny wskazywać na te prace. Jak się domyślam, doktorant był twórcą części badanych materiałów i brał udział w wyznaczaniu ich podstawowych właściwości. Chciałbym tu wyraźnie stwierdzić, że dobrze scharakteryzowany wysokiej jakości materiał jest warunkiem wyjściowym do prowadzenia badań na wysokim poziomie, co zaowocowało wymienionymi bardzo dobrymi publikacjami.

Praca napisana jest jasno, ładną polszczyzną, w zasadzie nie zawiera błędów formalnych i merytorycznych oraz nie budzi wątpliwości, poza drobnymi wyjątkami, które przytoczę w dalszej części recenzji. Doktorant prezentuje dobrą znajomość warsztatu dotyczącego syntezy różnej postaci manganitów i kobaltytów o pożądanym właściwościach i orientuje się w światowej literaturze tematu. Praktycznie nie mam zastrzeżeń, co do formy i treści rysunków, z pewnymi wyjątkami, które za chwilę wymienię. Przedstawione w kilkunastu miejscach tabele są dobrym podsumowaniem wyników i stanowią źródło istotnych informacji. Niektóre rozdziały rozprawy zakończono zwięzłymi, trafnymi podsumowaniami, co zwiększa przejrzystość pracy. Przedstawione interpretacje są często dokumentowane odpowiednimi cytowaniami, co niewątpliwie podnosi ich wiarygodność. Rozdział siódmy zawiera szczegółowe streszczenie wszystkich najważniejszych wyników, stąd nie widzę potrzeby ogólnego omawiania otrzymanych rezultatów i przejdę od razu do szczegółów.

Chciałbym najpierw podzielić się uwagami i wątpliwościami, jakie nasunęły mi się podczas studiowania rozprawy, a potem zadać doktorantowi kilka pytań prowokując go do odpowiedzi.

#### Uwagi:

1. Praca nie zawiera spisu oznaczeń. Jest to o tyle ważne, że w kilku miejscach symbole pojawiają się po raz pierwszy wcześniej niż ich opisy. I tak, np.: na stronie 13. użyto oznaczeń  $T_M$ ,  $T_C$  i  $W$  bez podania definicji; na stronie 61. podobna uwaga dotyczy symboli  $M_0$ ,  $H_c$  i  $M_r$ , których znaczenie opisano w innym akapicie na następnej stronie. Nie twierdze, że niemożliwym było domyślenie się, co oznaczają wymienione symbole, ale w literaturze naukowej dobrym zwyczajem jest podawanie definicji *explicite*.
2. Szkoda, że wyniki badań strukturalnych przedstawiono na jednym rysunku (Rys. 5.3) dla wszystkich form badanych manganitów (poli- i monokryształów, nanocząstek). Widoczne tam nieregularności w zależnościach parametrów sieciowych  $a$ ,  $b$ ,  $c$  i  $V$  od zawartości Ca, obserwowane dla nanocząstek, zaciemniają fantastyczną systematykę uzyskaną dla poli- i

monokryształów. Podobną uwagę można sformułować w odniesieniu do kobałtytów (Rys. 5.10), choć z uwagi na mniejszą liczbę próbek, rysunek jest bardziej czytelny.

3. Dla niektórych próbek obserwowano niższe temperatury krytyczne i niepełną saturację magnetyzacji w stanie ferromagnetycznym nawet w polach o indukcji 9 T, co może świadczyć o niewłaściwej stechiometrii tlenowej. Autor próbuje uregulować indeks tlenowy poprzez wygrzewanie w Ar, jednak bez kontroli zawartości tlenu zarówno w próbkach wyjściowych jak i po wygrzewaniu. W odniesieniu do monokryształów, wygrzewanie w Ar w istotny sposób zmienia obserwowane właściwości magnetyczne czyniąc je zgodnymi z literaturowymi. Ponieważ w pracy często dyskutuje się właściwości badanych materiałów porównując je z dostępnymi w literaturze diagramami fazowymi, określenie zawartości tlenu, przynajmniej dla kilku wybranych próbek, wydaje się być dla tej dyskusji ważne.

4. Pomiar magnetyzacji w funkcji temperatury wykonuje się głównie w polu  $H = 100$  Oe. Szkoda, że pomiarów  $M(T)$  nie przeprowadzono dla wyższych wartości  $H$ , chociażby dla kilku próbek, co prawdopodobnie pozwoliłoby na rozstrzygnięcie, jaki rodzaj magnetyzmu (np. FM, AFM) występuje w tych próbkach, co jest w pracy dyskutowane.

5. W przypadku nanocząstek kobałtytów, zmianę właściwości magnetycznych wraz ze zmianą średnicy ziaren wyjaśniano w oparciu o możliwą zmianę stanu spinowego kobaltu. Nie uwzględniono możliwości występowania ziaren składających się z rdzenia i powłoki o różnych właściwościach magnetycznych, co z powodzeniem zastosowano do wyjaśniania właściwości nanorozmiarowych manganitów. Dla kobałtytów nie skomentowano też charakterystycznej zależności odwrotności podatności magnetycznej od temperatury, przedstawionej na Rys. 6.40, jak to zrobiono dla manganitów. Chodzi tu o ewentualne występowanie klastrów FM oraz ich wpływ na obserwowane właściwości magnetyczne. O możliwości powstawania klastrów w nanorozmiarowych kobałtytach wspomniano bez komentarza w jednym zdaniu.

6. Użyta do wyznaczenia temperatury krytycznej magnetycznego przejścia fazowego metoda pochodnej  $dM/dT$  zaniża wartość tej temperatury w porównaniu z metodą wynikającą z prawa Curie-Weissa (Rys. 6.5). Jest to moim zdaniem jeden z powodów obserwowania temperatur krytycznych niższych niż podawane w literaturze dla próbek o podobnym składzie.

7. Rysunek 6.2 i w mniejszym stopniu Rys. 6.6 wymagają wstawek, na których widoczne byłyby wartości pola koercji i pozostałości magnetycznej wymienione w tekście.

8. Amplituda pola przemiennego w pomiarach podatności magnetycznej nazywana jest najpierw „polem próbującym”, a w dalszej części pracy „polem pobudzającym”. Nie jest to dobra praktyka w pracy naukowej.

### Wątpliwości:

1. Nie wiadomo, czy podawane składy chemiczne, otrzymane na podstawie analizy EDX, są wielkościami uśrednionymi z kilku (ilu?) punktów pomiarowych, otrzymanych dla kilku (ilu?) próbek danego rodzaju. Chodzi oczywiście o wątpliwość na ile opisywane właściwości charakteryzują badany materiał, a na ile pojedynczą próbkę. Ma to szczególne znaczenie dla manganitów, gdzie niemonotoniczna zmiana zawartości wapnia w kryształach względem ilości w roztworze jest dyskutowana i wyjaśniana.

2. Interpretowanie drobnych nieregularności zamiast ogólnych tendencji dla zależności  $M_r$ ,  $M_{EB}$  i  $H_{EB}$  od rozmiaru nanocząstek (Rys. 6.21) jest moim zdaniem niepotrzebne, bo dość mało wiarygodne. Zależności te, jak się wydaje, zostały otrzymane dla pojedynczych próbek i stąd nie ma pewności, czy charakteryzują badany materiał czy też są jedynie właściwościami konkretnej próbki. Autor z pewnością potrafi wyjaśnić tę wątpliwość, ale odpowiedź nie wynika jasno z pracy. Bardziej wiarygodna wydaje się, natomiast, analiza ogólnych tendencji w zachowaniu wielkości fizycznych w zależności od rozmiaru ziaren. Prawdziwość takich tendencji została w pracy wzmocniona poprzez interpretacje wskazujące na fizyczne mechanizmy mogące być przyczyną obserwowanych zachowań.

### Pytania do autora pracy.

1. Dlaczego nie wygrzewano w Ar próbek polikrystalicznych używanych jako materiał porównawczy dla próbek innych rodzajów (monokryształów, nanoziaren)?

2. W jaki sposób wyznaczono parametry  $H_{EB}$  i  $M_{EB}$  opisujące przesunięcie pętli histerezy magnetycznej pokazanej na rysunkach 6.20(b) i 6.31(c)? Proszę przedstawić metodę w oparciu o równania (8) i (9).

3. Dlaczego przy wyjaśnianiu właściwości magnetycznych nanorozmiarowych manganitów nie wspomniano o stanie spinowym manganu, a w przypadku nanorozmiarowych kobaltytów o modelu rdzeniowo-powłokowym (tzw. modelu „core-shell”)?

4. Czy nie byłoby celowe kontynuowanie prac nad ogólnie słabo przebadanymi składami wykazującymi współistnienie wielu faz magnetycznych, rozszerzając badania o wyznaczenie indeksów tlenowych, pomiar magnetyzacji w wyższych polach magnetycznych i próbę uwzględnienia ewentualnego wpływu efektów wywołanych niedopasowaniem rozmiaru podstawianych jonów? Niektóre związki o strukturze perowskitu wykazujące współistnienie wielu faz mogą okazać się interesującymi multiferroikami.

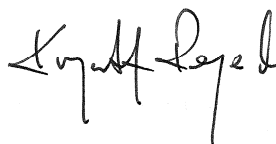
Wymienione drobne błędy czy mankamenty, których jest w sumie niewiele, nie obniżają w istotny sposób walorów merytorycznych pracy. Wymieniłem je w większości z obowiązku recenzenta w przekonaniu, że pomoże to doktorantowi w pisaniu i redagowaniu kolejnych

prac naukowych. Niektóre pytania zadałem z ciekawości, licząc na pełną odpowiedź w czasie obrony.

Do najważniejszych i najciekawszych osiągnięć recenzowanej rozprawy chciałbym zaliczyć:

1. Opracowanie technologii otrzymywania czystych fazowo manganitów i kobałtytów lantanowych w formie polikryształów, monokryształów i nanomateriałów, domieszkowanych w szerokim zakresie koncentracji wapniem ( $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ;  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ ,  $0 \leq x \leq 0.4$ ). W szczególności: a) opracowanie warunków syntezy dużych ( $V \sim 10 \text{ mm}^3$ ) monokryształów manganitów metodą wzrostu na zarodki z wykorzystaniem elektrolizy; b) opracowanie metody topienia strefowego w zastosowaniu do hodowli monokryształów kobałtytów.
2. Wyjaśnienie niektórych właściwości nanocząstek manganitów w oparciu o model ziarna złożonego z rdzenia i zewnętrznej powłoki o różnych właściwościach magnetycznych. W konsekwencji, wyznaczenie grubości powłoki, jako warstwy magnetycznie nieaktywnej, dla nanocząstek manganitów samarowo-wapniowych i kobałtytów lantanowo-wapniowych otrzymanych na Uniwersytecie Ben-Guriona w Beer-Shevie.
3. Zbadanie wpływu rozmiaru ziaren na właściwości magnetyczne nanocząstek, w tym wykazanie występowania zjawiska anizotropii jednokierunkowej w manganitach lantanowo-wapniowych i samarowo-wapniowych oraz wyznaczenie parametrów określających charakterystyczne dla tego zjawiska przesunięcie pętli histerezy magnetycznej.
4. Zbadanie wpływu rozmiaru nanocząstek kobałtytów lantanowo-wapniowych na stan spinowy jonów kobaltu oraz wykazanie występowania właściwości typowych dla szkieł spinowych dla cząstek o średnich rozmiarach  $\sim 10 \text{ nm}$ .

Podsumowując uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa jest interesująca. Wysoki poziom wyników eksperymentalnych, szczególnie dotyczących otrzymywania i podstawowej charakteryzacji różnych form badanych materiałów, świadczy o dużej wiedzy i zaangażowaniu doktoranta. Brak pełnego wyjaśnienia niektórych obserwowanych właściwości i zachowań związany jest z wielością i złożonością zjawisk za nie odpowiedzialnych. Stąd, szersza i/lub głębsza interpretacja wyników eksperymentalnych, chociaż możliwa, wykracza poza cel przedstawianej pracy. Jestem przekonany, że doktorant wykonał dobrą pracę, która spełnia wymagania formułowane przez odpowiednią ustawę. **Stawiam wniosek o przyjęcie rozprawy** oraz o dopuszczenie mgr. Przemysława Witolda Iwanowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Wrocław, 11. 01. 2015