

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Sabiny Lewińskiej pt. "Przemiany fazowe w oliwinie niklowym – badania właściwości cieplnych i magnetycznych"**

Zastanawiając się nad historią rozwoju fizyki fazy skondensowanej nie sposób nie zauważyć, że rozwój niektórych jej działów ulega lub ulegał, w określonym momencie, gwałtownemu przyspieszeniu. Dotyczy to zwykle tych działów, które są silnie związane z zastosowaniami technicznymi. Od wielu lat takim właśnie działem jest poszukiwanie nowych źródeł i metod gromadzenia energii. W tej obszernej dziedzinie mieści się fizyka i technika ogniw paliwowych. Ogniwa paliwowe są elektrochemicznymi urządzeniami przetwarzającymi energię chemiczną bezpośrednio w energię elektryczną i są, niewątpliwie, jednymi z najbardziej obiecujących, perspektywicznych i ekologicznych metod wytwarzania energii elektrycznej i ciepła. Zainteresowanie takimi układami stymulowane jest z jednej strony ich atrakcyjnością poznawczą a z drugiej strony - możliwościami ich praktycznego wykorzystania w wielu dziedzinach techniki. Widoczne tu sprzężenie fizyki ciała stałego z zastosowaniami technicznymi jest typowe dla nowoczesnych badań materiałowych. Z tego punktu widzenia interesujące są materiały, których przewodnictwo zdeterminowane jest ruchliwością niektórych jonów i w których przewodnictwo elektronowe jest stosunkowo niewielkie.. Recenzowana rozprawa doktorska mgr Sabiny Lewińskiej znajduje się w tym właśnie, bardzo ważnym, nurcie badań. Oznacza to aktualność tematyki badań podjętych przez mgr Sabinę Lewińską. Wspomniana atrakcyjność poznawcza i aplikacyjna tej dziedziny powoduje, że uczestniczą w tych badaniach czołowe ośrodki naukowe i techniczne całego świata. W związku z tym bardzo wysoko oceniam fakt, że mgr Sabinie Lewińskiej udało się właśnie w tej dziedzinie uzyskać cały szereg oryginalnych wyników. Przewiduję, że wyniki te, po ich opublikowaniu, będą często cytowane.

Rozprawa doktorska mgr Sabiny Lewińskiej dotyczy badania właściwości magnetycznych i cieplnych oliwinu niklowego  $\text{LiNiPO}_4$ . Związek ten należy do grupy fosfooliwinów  $\text{LiMPO}_4$  (gdzie M- metal grupy żelaza) będących związkami perspektywicznymi w zastosowaniach akumulatorowych. Z literatury (np. Batteries, 2018) wynika, że spośród fosfooliwinów najwięcej szans na zastosowania ma  $\text{LiFePO}_4$  a najmniej właśnie  $\text{LiNiPO}_4$ . Z tego względu, i tytuł rozprawy jednoznacznie na to wskazuje, przedmiotem badań Doktorantki nie będą właściwości materiału bezpośrednio związane z tymi właśnie zastosowaniami (np. właściwości transportowe, struktura pasmowa). Będą to raczej badania wybranych właściwości interesujących przede wszystkim z poznawczego punktu widzenia. Mgr Sabina Lewińska dwukrotnie (str. 19 i 86) definiuje cel prowadzonych badań. Na pierwszym miejscu

wymienia sprawdzenie czy w niskich temperaturach kryształy  $\text{LiNiPO}_4$  przechodzą do fazy ferroelektrycznej. Doktorantka uzasadnia szczegółowo celowość prowadzenia takich badań. Recenzent zgadza się z przytoczonym uzasadnieniem, trudno mu jednak zrozumieć dlaczego nie podjęła ona bezpośrednio próby pomiarów właściwości ferroelektrycznych oliwinu, zwłaszcza, że stosunkowo niedawno pomiary ferroelektryczne wykonywał w Oddziale dr A.Sazanovich w ramach swojej pracy doktorskiej. Tym niemniej wysoko oceniam badania prowadzone przez mgr Sabinę Lewińską dotyczące poszukiwań ferroelektrycznego przejścia fazowego w kryształach  $\text{LiNiPO}_4$ , chociaż poszukiwania te nie zakończyły się sukcesem. Pozostałe cele rozprawy dotyczą właśnie różnorodnych problemów przejść fazowych w mono- i polikryształach  $\text{LiNiPO}_4$ . Wszystkie wymienione w rozprawie cele rozprawy zostały w pełni zrealizowane. Dla ich realizacji mgr Sabina Lewińska opanowała i po mistrzowsku wykorzystwała cały szereg metod eksperymentalnych stosowanych do pomiaru właściwości magnetycznych i termicznych materiałów.

Fakt twórczego wykorzystania przez mgr Sabinę Lewińską powyższych metod badawczych bardzo dobrze świadczy o jej przygotowaniu do pracy naukowej. Do najważniejszych osiągnięć przedstawionych w recenzowanej rozprawie zaliczam:

- Pomiar ciepła właściwego monokryształów  $\text{LiNiPO}_4$  w obszarze przejść fazowych i głęboką interpretację uzyskanych wyników. Pokazanie, że badany układ można opisać w ramach modelu dwuwymiarowego Isingowskiego antyferromagnetyka. Wyznaczenie diagramu fazowego fosfooliwinu niklowego na płaszczyźnie B-T dla **B II c**
- Pomiary i analizę zależności kątowych namagnesowania i momentu skręcającego. W dotychczasowych, znanych z literatury, pomiarach właściwości magnetycznych monokryształów  $\text{LiNiPO}_4$  nie sygnalizowano jednoczesnych pomiarów zależności kątowych namagnesowania i momentu skręcającego dla pola magnetycznego zmienianego w kilku płaszczyznach krystalograficznych. Model teoretyczny zaproponowany przez mgr Sabinę Lewińską prawidłowo opisuje przedstawiony w rozprawie bogaty zestaw danych pomiarowych.

Jak wynika z powyższego, z konieczności bardzo pobieżnego, przeglądu osiągnięć naukowych zawartych w recenzowanej rozprawie, uzyskane wyniki w istotny sposób wzbogacają naszą wiedzę o właściwościach magnetycznych i cieplnych fosfooliwinu niklowego. Na szczególne podkreślenie zasługuje głębokie zrozumienie stosowanych metod pomiarowych a także twórczą interpretację uzyskanych wyników i zbudowanie odpowiednich modeli teoretycznych.

W ostatnim okresie pojawiło się w internecie kilka rozpraw doktorskich dotyczących właściwości  $\text{LiNiPO}_4$ . W roku 2017 na uwagę zasługują rozprawy Kine Ødegårda Hanssena (Oslo) i Michała Semkina (Ekaterinburg). O ile pierwsza praca ma charakter czysto teoretyczny to druga praca charakterem swoim przypomina recenzowaną rozprawę. Dotyczy ona m.in. pomiarów właściwości magnetycznych i cieplnych czystych i domieszkowanych jonami Co i Mn fosfooliwinu niklowego. Pomiary wykonane zostały w kilku ośrodkach rosyjskich i południowo koreańskich oraz w Grenoble (Instytut Laue-Langevina). Porównanie obu wspomnianych rozpraw a zwłaszcza analizy i interpretacji wyników pomiarów wypadają

zdecydowanie na korzyść rozprawy mgr Sabiny Lewińskiej co potwierdza, że zasługuje ona na wyróżnienie.

Należy dodać, że rozprawa doktorska mgr Sabiny Lewińskiej napisana jest jasno a przedstawione wyniki są wzorowo udokumentowane. Jedyne z obowiązku recenzenckiego formułuję poniżej dwie uwagi krytyczne :

- jak już wspomniano spośród fosfooliwinów najmniej szans na zastosowania praktyczne posiada  $\text{LiNiPO}_4$ . Jest to związane m.in. z faktem, że materiał ten, wg. m.in. A. Mauger et al., Curr. Opin. Electrochem. (2017) charakteryzuje się dużą ilością defektów i zanieczyszczeń. Można wyrazić żal, że Doktorantka nie rozważyła, choćby jakościowo, wpływu tego rodzaju niedoskonałości na przejścia fazowe w  $\text{LiNiPO}_4$ .
- inny rodzaj niejednorodności związany jest z obecnością w  $\text{LiNiPO}_4$  180° domen antyferromagnetycznych. Ich obecność powoduje (prace O. Gomonay) generację niejednorodnych naprężeń w antyferromagnetyku. Można ponownie wyrazić żal, że Doktorantka nie rozważyła, choćby jakościowo, wpływu tego rodzaju niejednorodności na przejścia fazowe w  $\text{LiNiPO}_4$ . Właściwości domen antyferromagnetycznych zależą od rozmiarów próbki. Warto zastanowić się czy efekt ten wpływa na zauważone różnice właściwości mono- i polikryształów  $\text{LiNiPO}_4$

Powyższe uwagi krytyczne nie podważają w najmniejszym stopniu wyników uzyskanych przez Doktorantkę a ukierunkowane są na uczynienie z pracy bardzo dobrej pracy jeszcze lepszej. Nie biorą jednak pod uwagę czynnika czasu, który wymusza na doktorancie ograniczenia w wyborze metod i tematyki badawczej . Mgr Sabina Lewińska, jak wspomniałem powyżej, oprócz czasochłonnych i żmudnych pomiarów magnetycznych i cieplnych podjęła jeszcze niemniej czasochłonne prace nad modelami teoretycznymi interpretującymi wyniki eksperymentalne. W tej sytuacji niepodjęcie badań sugerowanych przez recenzenta uważam za w pełni usprawiedliwione.

Wyniki rozprawy a szczególnie analiza uzyskanych wyników w oparciu o zbudowane modele teoretyczne są wartościowe i umożliwiają ilościową analizę bogatego materiału pomiarowego dotyczącego właściwości fosfooliwinu niklowego. Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że rozprawa mgr Sabiny Lewińskiej spełnia wszelkie warunki stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony pracy.

*H. Symczyk*