

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Przemysława Witolda Iwanowskiego pt.  
"Monokryształy i nanocząstki wybranych manganitów i kobaltytów-  
wytwarzanie oraz właściwości magnetyczne"**

Przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Przemysława Iwanowskiego tematycznie ułożona jest na granicy między fizyką i technologią ciała stałego. Dotyczy ona badań manganitów i kobaltytów typu  $ABO_3$ , gdzie A- jon lantanowca a B- jon kobaltu lub manganu. Materiały te są przedmiotem intensywnych badań w wielu ośrodkach. W badaniach tych od wielu lat bierze czynny udział promotor recenzowanej rozprawy – prof. dr hab. Andrzej Wiśniewski. Postawił on przed doktorantem niezwykle trudne zadanie, jakim było wytworzenie i porównanie właściwości magnetycznych manganitów i kobaltytów typu  $ABO_3$  w zależności od ich struktury makroskopowej tzn. w zależności od tego czy są monokryształami, polikryształami czy nanocząstkami. Tak sformułowany cel badań jest niewątpliwie bardzo atrakcyjny poznawczo, gdyż oparty jest na potwierdzonej licznymi badaniami obserwacji, że perowskity są samoistnie niejednorodnymi układami elektronicznymi, charakteryzującymi się separacją faz o różnej skali od subnanometrowych do wielomikronowych. Oznacza to, że ich właściwości zależą nie tylko od metody wytwarzania, ale również od ich mikrostruktury. Chociaż nie jest to idea nowa, tym niemniej niewiele jest prac badających zależność właściwości fizycznych, w tym również właściwości magnetycznych, od mikrostruktury materiału i jego wymiarowości. Tak więc tematykę rozprawy należy uznać za aktualną i nowoczesną.

Rozprawa doktorska mgr Przemysława Iwanowskiego składa się z dwu, wyraźnie zaznaczonych części. Część pierwsza dotyczy metod wytwarzania manganitów i kobaltytów typu  $ABO_3$  oraz ich charakteryzacji metodami rentgenostrukturalnymi i elektronomikroskopowymi. W tej części rozprawy przedstawiono bogaty zestaw metod użytych przez mgr Przemysława Iwanowskiego do wytwarzania manganitów i kobaltytów typu  $ABO_3$ . Do wytwarzania monokryształów manganitów zastosowano metodę wzrostu z roztworu wysokotemperaturowego uzupełnioną elektrolizą. Dla realizacji tej metody

Doktorant wykorzystał istniejące w Laboratorium stanowisko do wytwarzania kryształów metodą TSSG. Metody tej nie udało się jednak wykorzystać, mimo wielokrotnych prób, do wytwarzania monokryształów kobałtytów. W tym przypadku Doktorant wykorzystał beztyglową metodę topienia strefowego korzystając ze zogniskowanego promieniowania strumienia światła. Przeprowadził przy tym interesującą analizę zalet i wad użytej metody.

Wiele inwencji wykazał mgr Przemysław Iwanowski optymalizując parametry procesu wytwarzania nanocząstek manganitów i kobałtytów. Do ich wytwarzania zastosował metodę spaleniową wykorzystując roztwory wodne azotanów metali i glicyny. Przedmiotem optymalizacji było stężenie glicyny i temperatura wygrzewania. Określano wpływ tych parametrów procesu na stałe sieci i rozmiar oraz jednofazowość nanocząstek. Próbkę polikrystaliczną otrzymywano standardową metodą syntezy w ciele stałym. Reasumując, nie mam wątpliwości, że mgr Przemysław Iwanowski opanował i twórczo rozwinął metody wytwarzania manganitów i kobałtytów typu  $ABO_3$  zarówno w postaci monokrystalicznej jak i w postaci nanokrystalicznej.

Doktorant wiele uwagi poświęcił dokładnej charakteryzacji otrzymanych materiałów, aby móc określić jednoznacznie możliwość ich wykorzystania w badaniach fizycznych. Z tego punktu widzenia bardzo ważnym jest określenie składu chemicznego monokryształów i nanokryształów, gdyż ich skład końcowy może się istotnie różnić od składu wyjściowego. Skład ten wyznaczano metodą SEM/EDX w przypadku monokryształów i metodą TEM/EDX w przypadku nanocząstek. Nie udało się wyznaczyć parametru tlenowego, gdyż Doktorant nie miał dostępu do aparatury termogravimetrycznej. Charakteryzacja metodami rentgenowskimi dotyczyła zarówno monokryształów (w postaci sproszkowanej) jak i nanocząstek. Dla materiałów tych przeprowadzono analizę fazową i określono stałe sieci. W przypadku nanocząstek zastosowaną metodę wykorzystano również do określenia średniego rozmiaru ziaren. Metody elektronmikroskopowe wykorzystano przede wszystkim do badania nanocząstek, ich rozmiarów i stopnia zagregowania. Ten ostatni czynnik jest szczególnie ważny i jest często źródłem wielu błędów w badaniach właściwości układów nanokrystalicznych.

Druga część rozprawy doktorskiej mgr Przemysława Iwanowskiego poświęcona jest badaniu podstawowych właściwości magnetycznych wytworzonych materiałów. Badania te obejmowały manganity lantanowo-wapniowe w postaci monokryształów i nanocząstek, manganity samarowo-wapniowe w postaci nanocząstek oraz kobałtyty lantanowo-wapniowe w postaci monokryształów i nanocząstek. W materiałach tych zmieniano koncentrację jonów

wapnia a w przypadku nanocząstek badania prowadzono również w funkcji rozmiaru ziaren. Na wartość uzyskanych wyników decydujący wpływ miał brak możliwości wyznaczenia wartości parametru tlenowego. Wiadomo z literatury, że parametr ten w istotny sposób determinuje magnetyzm i wiele innych właściwości perowskitów. Pomiary właściwości magnetycznych serii próbek, w których zmienia się skład chemiczny czy rozmiar ziaren nanokryształów, są w tej sytuacji *a priori* obciążone dużym błędem. Mimo to, mgr Przemysławowi Iwanowskiemu udało się uzyskać cały szereg interesujących wyników, z których najważniejsze to:

- Pokazanie stosowności modelu „core-shell” do opisu właściwości magnetycznych nanokryształów
- Zaobserwowanie i wyjaśnienie natury zjawiska indukowanej anizotropii jednokierunkowej w niektórych nanokryształach
- Określenie roli anizotropii powierzchniowej w nanokryształach
- Pokazanie wpływu rozmiaru nanokryształów na stan spinowy jonów kobaltu
- Zasugerowanie istnienia zjawiska segregacji faz w jądrach nanokryształów

Podsumowując ten, z konieczności bardzo pobieżny, przegląd osiągnięć w przedstawionej do recenzji rozprawie doktorskiej mgr Przemysława Iwanowskiego, stwierdzam, że osiągnął on postawiony przed nim cel i wykazał dojrzałość, dociekliwość i kompetencję przy jego realizacji. Również szata graficzna pracy jest staranna i nie budzi żadnych zastrzeżeń. Praca jest dobrze napisana, poprawnym językiem, dzięki czemu czyta się ją łatwo, a nawet z przyjemnością. Świadczy to również o dobrym przygotowaniu Doktoranta do pracy naukowej. Na podkreślenie zasługuje fakt, że znaczna część wyników przedstawionych w rozprawie została już opublikowana w prestiżowych czasopismach. Tym niemniej jednak, z obowiązku recenzenta bardziej niż z konieczności, chcę zwrócić uwagę na kilka nieprecyzyjnych sformułowań znalezionych w rozprawie:

- Za nieprecyzyjne uważam sformułowanie „Manganity i kobaltyty to grupa materiałów krystalizujących w strukturze perowskitu. Możemy je opisać ogólnym wzorem  $A_{1-x}D_xBO_3$ ”. Oznacza to eliminację manganitów i kobaltitów warstwowych czy związków o strukturze pirochloru.
- Nie rozumiem, dlaczego „moment magnetyczny jonu manganu wynosi  $3\mu_B$  dla  $Mn^{3+}$ , natomiast  $4\mu_B$  dla jonu  $Mn^{4+}$  „

- Na str.51 wprowadza się pojęcie „mikrokrystalitów” o średnicy 20 nm., Czym się one różnią od nanokrystalitów, oprócz metody wytwarzania?
- Brak w pracy próby obliczenia rozmiarów krytycznych nanocząstek, poniżej których zanika daleki porządek magnetyczny oraz rozmiarów, powyżej których pojawia się stan wielodomenny. Biorą pod uwagę, że rozmiary wytworzonych nanokrystalitów zawarte są w obszarze 8-100 nm można oczekiwać, że w tym obszarze znajdują się oba rozmiary krytyczne.

Nie ulega wątpliwości i starałem się to wykazać w recenzji, że omówione wyniki zawarte w rozprawie, opanowanie trudnych metod wytwarzania monokrystalitów i nanokrystalitów manganitów i kobaltitów i zaobserwowanie oraz wyjaśnienie ich unikatowych właściwości, zasługują na najwyższe uznanie. Uważam więc, że recenzowana rozprawa odpowiada warunkom określonym w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym. Wnoszę przeto o dopuszczenie mgr Przemysława Iwanowskiego do kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

H Syruk