

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Jarosława Piętosa pt. "Wpływ ciśnienia na właściwości magnetyczne i strukturalne wybranych kobałtytów, rutenianów i manganitów"

W ostatnich latach obserwuje się renesans zainteresowania tlenkami magnetycznymi. Zainteresowanie to związane jest przede wszystkim z nieoczekiwanym odkryciem nadprzewodnictwa w pochodnych tlenku miedzi oraz z odkryciem kolosalnego magnetooporu w manganitach. Nie bez znaczenia był fakt, że nowa tematyka związana z tymi odkryciami jest nie tylko atrakcyjna poznawczo, ale obiecuje, w określonej perspektywie czasowej, niebagatelne możliwości praktycznego wykorzystania w wielu dziedzinach techniki.

Recenzowana rozprawa doktorska mgr Jarosława Piętosa pt. "Wpływ ciśnienia na właściwości magnetyczne i strukturalne wybranych kobałtytów, rutenianów i manganitów" znajduje się w tym właśnie, bardzo aktualnym i ważnym, nurcie badań. Poświęcona jest ona zbadaniu wpływu ciśnienia hydrostatycznego na właściwości strukturalne i magnetyczne dużej grupy tlenków magnetycznych. Materiały te charakteryzują się istnieniem silnych korelacji tych właściwości oraz właściwości transportowych nie rozpatrywanych jednak w recenzowanej rozprawie. Ciśnienie hydrostatyczne może zmieniać długość wiązań chemicznych i kąty między wiązaniami, wpływając przez to bezpośrednio zarówno na oddziaływania wymienne jak i na anizotropię magnetokrystaliczną tlenków. Zmiana tych właściwości, z kolei, wpływa na właściwości transportowe układu i indukuje, w wielu przypadkach, przejścia metal-izolator. Lokalizacja czy delokalizacja nośników ładunku ma również istotny wpływ na charakter i siłę oddziaływań wymiennych. Na właściwości tego niezwykle złożonego układu nakładają się niejednokrotnie efekty orbitalne wpływające zarówno na właściwości strukturalne jak i na właściwości magnetyczne czy transportowe. Prześledzenie wpływu ciśnienia hydrostatycznego na ten złożony i silnie skorelowany układ jest problemem nietrywialnym.

Tak więc promotor recenzowanej rozprawy, – doc. dr hab. Andrzej Wiśniewski, postawił przed Doktorantem bardzo ambitne i trudne zadanie. Było to zadanie podwójnie trudne, zarówno od strony eksperymentalnej, gdyż pomiary ciśnieniowe nie należą do prostych, jak i od strony interpretacyjnej, gdyż interpretacja wyników pomiarów układów silnie skorelowanych wymaga znacznej wiedzy i doświadczenia. Zdaniem recenzenta mgr Jarosław Piętowa dobrze wykonał postawione przed nim zadania.

Od strony formalnej rozprawa zrealizowana została wzorowo. Jest ona napisana jasno a przedstawione wyniki są należycie udokumentowane. Wyniki badań przedstawione są w sposób przejrzysty, pozwalający na wgląd w warsztat badawczy autora rozprawy. Na szczególne podkreślenie zasługuje uzasadnienie i motywacja podejmowanych badań. Przedstawione one zostały na tle analizy obecnego stanu badań, w oparciu o istniejącą literaturę przedmiotu. Z analizy tej wynika również podstawowa słabość rozprawy, jaką jest

brak pomiarów przewodnictwa elektrycznego. Oczywiście, zdają sobie sprawę, że realizacja tego postulatu, w określonych ramach czasowych, wymagałaby rezygnacji z badań części materiałów tlenkowych. Sądzę jednak, że rezygnacja z badania wpływu ciśnienia na strukturę manganitu CaMnO_3 motywowanych jedynie rozbieżnościami literaturowymi w wartościach modułu ścisłości i niepowiązanych z pomiarami ciśnieniowymi właściwości magnetycznych, mogłaby być zabiegiem podnoszącym wartość rozprawy. W stanie obecnym przeprowadzone pomiary CaMnO_3 trudno powiązać z podstawowymi тезami rozprawy. Zupełnie inaczej wygląda sprawa z badaniami kobałtytów, będących pochodnymi związków LaCoO_3 i SrCoO_3 z pełną lub niepełną stechiometrią tlenową. Dla związków tych przeprowadzono szczegółowe badania wpływu ciśnienia hydrostatycznego zarówno na właściwości strukturalne jak i magnetyczne. Zdaniem recenzenta właśnie w tej grupie tlenkowej uzyskano najważniejsze wyniki. Udowodniono jednoznacznie, że nie istnieje korelacja między zmianami temperatury Curie indukowanymi zmianami ciśnienia a średnią wartościowością jonów kobałtu. Okazało się, że w relacjach tych należy uwzględnić również odchylenie od stechiometrii tlenowej oraz stan spinowy jonów kobałtu.

Interesujące i ważne wyniki uzyskał mgr Jarosław Piętosa badając ruteniany. W odróżnieniu od badań manganitów i kobałtytów mgr Jarosław Piętosa nie przeprowadził w tym przypadku pomiarów strukturalnych ograniczając się do badania właściwości magnetycznych i odwołując się, gdy istnieje taka potrzeba, do wyników badań neutronograficznych opublikowanych w pracy (Phys.Rev.B 2008), której jest współautorem. Badania magnetyczne przeprowadzono na 4 próbkach różniących się domieszkami magnetycznymi podstawianymi w położenia jonów Sr^{2+} lub Ru^{2+} . Pokazano, że ciśnienie hydrostatyczne obniża temperaturę Curie we wszystkich badanych próbkach. Pomiary neutronograficzne w warunkach ciśnienia hydrostatycznego wskazują, że efektu tego nie można interpretować zmniejszaniem podwójnej wymiany. Gaszenie ferromagnetyzmu ciśnieniem hydrostatycznym wynika najprawdopodobniej ze zmian struktury pasmowej pod ciśnieniem, w tym zmian bezpośrednich oddziaływań wymiennych Ru-Ru.

Jak wynika z powyższego, z konieczności bardzo pobieżnego, przeglądu osiągnięć naukowych zawartych w recenzowanej rozprawie, uzyskane wyniki w istotny sposób wzbogacają naszą wiedzę o związkach między strukturą tlenków magnetycznych a ich właściwościami magnetycznymi. Widać to najwyraźniej na przykładzie kobałtytów, ale dotyczy to całej rodziny tlenków o strukturze perowskitu.

Oceniając bardzo wysoko wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej mgr Jarosława Piętosa jedynie z obowiązku recenzenckiego formułuję poniżej kilka uwag krytycznych.

- str. 11 - mgr Jarosław Piętosa stwierdza, że „przejście do wyższego stanu spinowego wymaga energii potrzebnej na pokonanie przerwy energetycznej Δ_C (rys.2)”. To absolutnie błędne stwierdzenie (wystarczy wyrazić Δ_C w Kelwinach, aby to sobie uzmysłwić) związane jest chyba ze zbyt schematycznie przedstawionym rys.2.
- str.11 „możliwość zmiany stanu spinowego występuje wyłącznie w kobałtytach”.Również to stwierdzenie jest błędne. Wiadomo, że potencjalnie nawet ważniejsze od zmian stanu spinowego w kobałtytach są podobne zmiany w wielu związkach żelaza

Powyższe uwagi krytyczne mają specyficzny charakter, gdyż nie podważają w najmniejszym stopniu uzyskanych wyników a zwracają uwagę Doktoranta na konieczność ostrożnego formułowania stwierdzeń o charakterze ogólnym.

Reasumując, uważam, że wyniki pracy a szczególnie zbadanie korelacji między strukturą krystaliczną a właściwościami magnetycznymi kobaltytów i rutenianów, pozwalają na pogłębioną analizę procesów uporządkowania magnetycznego w materiałach tlenkowych. Warto zaznaczyć, że znaczna część wyników uzyskanych w recenzowanej rozprawie została już opublikowana. Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że rozprawa mgr Jarosława Piętosy spełnia z nadmiarem warunki stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie go do publicznej obrony pracy. Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie recenzowanej rozprawy.

H Symon