

Doc. dr hab. Krzysztof Rogacki  
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych,  
Polska Akademia Nauk,  
Wrocław

## RECENZJA PRACY DOKTORSKIEJ

mgr. inż. Jarosława Piętosy

p.t. *"Wpływ ciśnienia na właściwości magnetyczne i strukturalne wybranych kobałtytów, rutenianów i manganitów"*

Praca poświęcona jest badaniom pod ciśnieniem strukturalnych i magnetycznych właściwości materiałów tlenkowych, dla których wspólnymi cechami są struktura perowskitu oraz obecność uporządkowania magnetycznego. Materiały te są interesujące z uwagi na występujące w nich ciągle jeszcze słabo poznane zjawiska charakterystyczne dla układów z silnie skorelowanymi elektronami oraz z uwagi na aktualne i potencjalne zastosowania w elektronice (np. głowice magnetyczne) czy energetyce (np. ogniwa paliwowe). Do badań wybrano trzy grupy materiałów: manganity, kobałtyty i ruteniany. Dla związków tych badania pod ciśnieniem, zawsze zaliczane do trudnych, podejmowane były stosunkowo rzadko, choć wiadomo, że znaczenie takich badań może być w niektórych przypadkach bardzo ważne. Pod wpływem ciśnienia oczekiwana jest znaczna zmiana właściwości fizycznych tych perowskitów z uwagi na występujące w nich duże niedopasowanie promieni jonowych atomów oraz efekt Jahna-Tellera, czyli zjawiska prowadzące do dystorsji strukturalnej, a więc do zmiany symetrii, którą łatwo wytworzyć. W konsekwencji materiały te charakteryzują się bogatymi diagramami fazowymi, zarówno z uwagi na dotowanie ładunkowe jak i na zmianę tzw. czynnika niedopasowania promieni jonowych, co wyraźnie widoczne jest przy podstawieniach izowalencyjnych.

Przedstawiona rozprawa dotyczy wytworzenia polikrystalicznych próbek wybranych manganitów, kobałtytów i rutenianów z odpowiednimi podstawieniami heterowalencyjnymi oraz zbadania pod ciśnieniem ich właściwości strukturalnych i magnetycznych. Praca liczy 76 stron i składa się z pięciu rozdziałów, podsumowania otrzymanych wyników oraz spisu 120 pozycji literaturowych. Lista współautorskich publikacji Doktoranta zawiera 8 prac związanych z realizowaną tematyką: 6 prac opublikowanych w recenzowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym (w tym 2 prace w tak renomowanym czasopiśmie jak *Physical Review B*), 1 praca opublikowana w czasopiśmie uniwersyteckim (*Politechnika Lwowska*) oraz 1 praca przygotowywana do druku. Z sześciu wymienionych prac, 3 to prace konferencyjne. Należy podkreślić, że w 3 publikacjach Doktorant znajduje się na liście autorów na pierwszym miejscu.

Rozdział 2 jest zwięzłym i dobrym omówieniem właściwości strukturalnych, magnetycznych i elektrycznych manganitów, kobałtytów i rutenianów, ze szczególnym uwzględnieniem tych zagadnień, które będą wykorzystywane przy analizie wyników eksperymentalnych. W rozdziale 3 omówiono wpływ ciśnienia na wymienione właściwości, rozważając zmiany wywołane w oddziaływaniu nadwymiany i wymiany podwójnej oraz rozpatrując szczegółowo stan spinowy jonów Co. Należy stwierdzić, że Autor na ogół prezentuje dobrą znajomość tematyki i orientuje się w wynikach przedstawionych w literaturze światowej. Wybór omawianych zagadnień jest trafny. W tej części pracy zabrakło mi jedynie wyjaśnienia wzajemnych relacji pomiędzy strukturą, magnetyzmem a przewodnictwem elektrycznym podczas omawiania diagramu fazowego związku  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  oraz choć uproszczonego wyjaśnienia zjawiska kolosalnego magnetooporu, o którym Autor wspomina.

W rozdziale 4 opisano cel pracy oraz sformułowano metodykę badań, a w rozdziale 5 omówiono uzyskane wyniki. Moim zdaniem Doktorant (wraz z Promotorem) postawił sobie cel niewątpliwie ambitny, który w pewnym uproszczeniu można by sprowadzić do realizacji następujących zadań:

- a) zbadanie właściwości strukturalnych i magnetycznych wybranych manganitów, kobałtytów i rutenianów w zależności od podstawień chemicznych, temperatury oraz pola magnetycznego,
- b) rozszerzenie wspomnianych badań poprzez wprowadzenie dodatkowego stopnia swobody jakim jest ciśnienie, zarówno zewnętrzne jak i wewnętrzne (tzw. ciśnienie chemiczne),
- c) uwzględnienie wpływu wakansów tlenowych na obserwowane zmiany właściwości strukturalnych i magnetycznych,
- d) zbadanie roli wzajemnego stosunku jonów  $\text{Co}^{3+}$  i  $\text{Co}^{4+}$  w kształtowaniu właściwości magnetycznych i ciśnieniowych kobałtytów,
- e) określenie korelacji pomiędzy temperaturą Curie i parametrami charakteryzującymi pętle histerezy magnetycznej ( $M_0$ ,  $M_R$ ,  $H_C$ ) a ciśnieniem i współczynnikami ciśnieniowymi tych wielkości oraz analiza otrzymanych wyników w ramach modelu Wohlfartha dla ferro-magnetyzmu pasmowego.

Można powiedzieć, że zadania te zostały zrealizowane z tym, że do pełnego opisu badanych zjawisk zabrakło mi analizy wyników, która obok zmian wywołanych ciśnieniem wewnętrznym uwzględniała by jeszcze zmianę właściwości pasm na skutek domieszkowania jonami heterowalencyjnymi. Ponieważ zmiana taka nie jest brana pod uwagę oraz nie są stosowane metody określające stopień hybrydyzacji pasm metalu przejściowego i tlenu, większość wniosków dotyczących interpretacji wyników ma charakter hipotez. Należy jednak dodać, że hipotezy te są zwykle podparte wiarygodnymi danymi literaturowymi. O potrzebie uwzględnienia efektów związanych z dotowaniem ładunkowym być może świadczy fakt, że

magnetyczne właściwości kobałtytów nie można opisać biorąc pod uwagę wyłącznie średnią wartościowość jonów Co określającą wzajemny stosunek jonów  $\text{Co}^{3+}$  i  $\text{Co}^{4+}$ .

Analizując dalej rozprawę chciałbym podkreślić, że wysokiej jakości próbki wykonano w oparciu o aparaturę dostępną w ośrodkach zagranicznych (CRISMAT, Francja, oraz NIU, USA). W przypadku rutenianów synteza wymagała wygrzewania próbek w warunkach dość ekstremalnych; w temperaturze 1100 °C w tlenie pod ciśnieniem 600 atm. O wysokiej jakości próbek świadczą między innymi ostre maksima, obserwowane dla temperaturowych zależności zmiennoprądowej podatności magnetycznej, sygnalizujące magnetyczne przejścia fazowe. Manganity, jako materiały dość dobrze przebadane, zostały w pracy potraktowane dość marginalnie. Zdecydowana większość prezentowanych nowych wyników dotyczy kobałtytów i rutenianów. Praca napisana jest jasno i starannie, praktycznie nie zawiera błędów czy też zwrotów żargonowych, stąd czyta się ją stosunkowo łatwo i przyjemnie. Do drobnych mankamentów zaliczyć chyba należy niepotrzebne powtórzenia opisów sposobu przeprowadzania pomiarów magnetycznych oraz metod wyznaczania współczynników ciśnieniowych i wartości  $M_0$ ,  $M_R$  i  $H_C$ . Przedstawione w kilku miejscach tabele i zestawienia są dobrym podsumowaniem otrzymanych wyników oraz stanowią źródło informacji na temat istotnych właściwości badanych materiałów. Szkoda tylko, że w Tabeli 1 nie podano promieni jonowych dla Ru i Cr, co uczyniło by tę tabelę przydatną również przy omawianiu wyników otrzymanych dla kobałtytów i rutenianów.

Analiza otrzymanych wyników jest w głównej mierze właściwa, choć moim zdaniem istnieją tu pewne wyjątki. I tak, przy omawianiu właściwości kobałtytów, analizując Rys. 26 Autor stwierdza, że maksimum obserwowane w  $\chi'(T)$  przesuwa się w stronę niższych temperatur wraz ze wzrostem częstotliwości. Stąd wyciąga się ważny wniosek, że w materiale  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{2.89}$  występuje faza magnetyczna typu szkło spinowe. Otóż łatwo zauważyć (Rys. 26a, okno po prawej), że stwierdzenie o przesuwaniu się maksimum oparto na jednym punkcie eksperymentalnym krzywej  $\chi'(T)$  otrzymanej dla  $f = 10$  Hz, który to punkt wyraźnie leży poza krzywą, najprawdopodobniej jako wynik błędu pomiarowego znacznego dla niskich częstotliwości (patrz również  $\chi''(T)$ ). Jak autor sam stwierdza, położenie maksimum dla składowej urojonej podatności nie przesuwa się z częstotliwością, co potwierdza moje przypuszczenie. Stąd, wniosek o występowaniu szkła spinowego w omawianym materiale jest moim zdaniem nieuzasadniony. Potwierdzają to również doniesienia literaturowe, gdzie fazę szkła spinowego obserwowano dla składów z dużo niższą zawartością Sr,  $x < 0.2$ . [35]

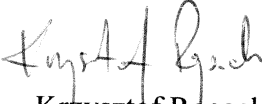
Drugi przypadek, moim zdaniem nie do końca uzasadnionego wniosku, dotyczy analizy zachowania się namagnesowania spontanicznego oraz pozostałości magnetycznej od ciśnienia dla rutenianów. Zależności  $M_0(P)$  oraz  $M_R(P)$  przedstawiono odpowiednio na Rys. 35 oraz Rys. 36. Na podstawie tych rysunków stwierdzono, że zarówno  $M_0$  jak i  $M_R$  maleją

dla związku  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{RuO}_3$  natomiast dla pozostałych rutenianów pozostają bez zmian. Otóż całkiem podobne co do skali zmiany, jakie zachodzą dla związku  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{RuO}_3$ , mogą występować dla pozostałych rutenianów, ale duży rozrzut punktów eksperymentalnych nie pozwala na taką obserwację. Zatem, porównując wyniki przedstawione na Rys. 35 i Rys. 36, bezpieczniej byłoby powiedzieć, że  $M_0$  i  $M_R$  słabo (choć wyraźnie) zależą od  $P$  dla  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{RuO}_3$ , natomiast nie da się takiej zależności stwierdzić dla pozostałych związków. Jest to ważne w kontekście dalszych wniosków. W całej pracy, Doktorant z reguły zdaje sobie sprawę z błędów jakie mogły wystąpić podczas pomiarów i błędy te krótko omawia.

Do najważniejszych i najciekawszych wyników przedstawionych w recenzowanej pracy chciałbym zaliczyć:

- a) otrzymanie wysokiej jakości polikrystalicznych próbek manganitów, kobałtytów i rutenianów, pozwalających na realizację stawianych celów,
- b) wyznaczenie modułów ściśliwości badanych związków oraz określenie zależności wartości tych modułów od ilości wakansów tlenowych oraz, jak w przypadku kobałtytów, od stanu spinowego jonów Co,
- c) powiązanie zmian właściwości magnetycznych badanych związków ze zmianami struktury krystalograficznej oraz stanu spinowego jonów Co wywołanymi ciśnieniem zewnętrznym lub wewnętrznym
- d) pokazanie, że średnia wartościowość jonów Co nie jest kluczowym czynnikiem determinującym właściwości magnetyczne kobałtytów,  
(Uwaga: Szkoda, że na Rys. 25, przedstawiającym  $dT_C/dP$  w odniesieniu do średniej wartościowości jonów Co, nie pokazano wyników otrzymanych dla wszystkich badanych próbek. Wyniki te pięknie rozszerzają zależność otrzymaną przez Fitę i wsp. [71]. Z rysunku można by wtedy wyciągnąć dodatkowe wnioski)
- e) pokazanie, że wpływ ciśnienia zewnętrznego na właściwości magnetyczne rutenianów jest dużo mniejszy niż wpływ ciśnienia chemicznego, co może świadczyć o ważnej roli dotowania ładunkowego w tych materiałach.

Podsumowując, uważam że przedstawiona do recenzji rozprawa jest bardzo interesująca. Biorąc pod uwagę czasochłonną technikę pomiarów pod ciśnieniem należy stwierdzić, że praca została wykonana w krótkim czasie, co świadczy o dużym zaangażowaniu Doktoranta. Brak nie zawsze pełnego wyjaśnienia obserwowanych zjawisk jest wyrazem ciągle jeszcze słabego stanu wiedzy teoretycznej na temat złożonych procesów zachodzących pod ciśnieniem w badanych materiałach tlenkowych. Jestem przekonany, że mgr Jarosław Piętosa wykonał dobrą pracę, która spełnia wymogi stawiane przez odpowiednią ustawę. Dlatego stawiam wniosek o przyjęcie rozprawy oraz o dopuszczenie mgr. Jarosława Piętosa do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

  
Krzysztof Rogacki

Wrocław, 23. 05. 2008