

Prof. dr hab. Andrzej Kozłowski  
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej  
Katedra Fizyki Ciała Stałego  
Akademia Górniczo-Hutnicza  
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30

Kraków, 20 sierpnia 2013

### Recenzja

rozprawy doktorskiej

“Właściwości cieplne i magnetyczne wybranych związków kobaltu o strukturze warstwowej”

mgr Jarosława Więckowskiego

wykonanej w Oddziale Fizyki Magnetyzmu w Zespole Spektroskopii i Właściwości  
Ciepłych Magnetyków w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie

Rozprawa doktorska Jarosława Więckowskiego opisuje rezultaty badań eksperymentalnych, głównie przez pomiar ciepła właściwego, serii materiałów tlenkowych zawierających Co: kobałtytów warstwowych  $RBaCo_2O_{5.5}$  ( $R = Y, Gd, Tb$ ) i oliwinu kobaltowego  $LiCoPO_4$  (czynnikami wiążącymi obie grupy jest to, że w obu przypadkach jony Co leżą w płaszczyznach i w ramach tych płaszczyzn ich oddziaływanie magnetyczne jest większe niż między płaszczyznami oraz, że istnieje duża magnetyczna anizotropia jednoosiowa). Obie grupy należą do tych materiałów tlenkowych, które są intensywnie badane, zarówno z powodu istnienia wielu interesujących zjawisk fizycznych (przemian fazowych, efektów związanych z silnymi korelacjami elektron-elektron), jak również ze względu na ich potencjalne zastosowania (zjawisko kolosalnego magnetooporu oraz dużego efektu magnetokalorycznego w manganitach, czy też możliwości zastosowania jako materiały do wytwarzania katod w ogniwach paliwowych ze stałym elektrolitem tlenkowym, a także ze względu na efekty magnetoelektryczne). Są więc to materiały ważne i ich wszechstronne badania, tym bardziej podstawowe, opisane w Pracy, są niezbędne.

Najbardziej ogólne wrażenie, które mi się nasuwa po przeczytaniu Pracy, to jej rzetelność, dokładność z jaką Autor starał się wyjaśnić zaobserwowane przebiegi ciepła właściwego, oraz jasność wypowiedzi. Pod tymi względami praca jest wręcz modelowa: chciałbym, żeby każdą pracę można było czytać tak lekko i z takim przekonaniem, że Autor, doskonale opanowawszy bardzo istotną technikę pomiarową, stara się mierzoną wielkość zanalizować jak najdokładniej i najrzetelniej.

Zasadniczy cel Pracy nie jest wg. mnie w pełni jasno określony. Co prawda zarówno w Rozdziale 1 (Wprowadzenie), jak i w Rozdziale 8 (Podsumowanie) stwierdzono, że celem jest przebadanie dwóch grup materiałów tlenkowych zawierających Co poprzez pomiar ciepła właściwego, ale cały układ Pracy, a w szczególności pierwsze, po Wprowadzeniu, Rozdziały 2,3,4,5, dotyczą głównie techniki badawczej, lub ogólnych wiadomości na temat przemian fazowych. Nacisk jest więc położony na technikę i jej możliwości, nie na badane materiały. Rozumiejąc, wydaje mi się, przyczyny takiego układu treści widzę jednak przedstawioną mi do oceny Pracę przede wszystkim jako studium metodyczne, a dopiero w drugiej kolejności jako rozwiązywanie problemu przyrodniczego.

W Rozdziale 2 Autor definiuje ciepło właściwe jako podstawową wielkość jaka będzie mierzona, a także uzasadnia powszechnie stosowany pomiar ciepła w stałym ciśnieniu, a nie stałej objętości, łatwiejszej do opisu teoretycznego. Tu także zostają przedstawione wszystkie, potencjalnie obecne w badanych materiałach, przyczynki do ciepła właściwego. Po tym

rozdziale widać już jak rzetelnie do opisu i separacji owych przyczynków Autor zamierza podejść w dalszej części.

Krótki Rozdział 3 (Przejścia fazowe i ich klasyfikacja) służy głównie do wyraźnego wskazania kryteriów na podstawie których Autor będzie klasyfikował zaobserwowane przemiany fazowe (wystąpienie, lub brak, histerezy temperaturowej ma być kryterium podziału na przemianę nieciągłą i, odpowiednio, ciągłą). Niezależnie od tego, że taki podział nie zawsze jest adekwatny (raczej istnienie ciepła utajonego, którego jednak zastosowaną metodą, jedynie możliwą, nie da się stwierdzić) myślę, że dogłębne potraktowanie przemian fazowych wymagałoby trochę szerszej analizy, szerszego potraktowania różnicy między obydwoma typami przemian. Widziałbym tu także wskazanie eksperymentalnych różnic między przemianą dwu- i trój- wymiarową; Autor dyskutuje później „wymiarowość” przemian, jednak taki opis nie jest nigdzie przedstawiony.

Rozdział 4 stanowi opis metod pomiarowych ciepła właściwego. Dokładnie potraktowano pomiar metodą adiabatyczną i, stosowaną, relaksacyjną; metoda AC jest potraktowana pobieżnie. I dobrze, bo w ogóle wydaje mi się, że opisy różnych metod pomiaru ciepła właściwego, zważywszy na to, że Autor używa tylko jednej, nie są tak potrzebne jak dywagacje na temat kształtu piku ciepła właściwego dla przemian o różnym charakterze.

Aparaturę stosowaną do pomiaru ciepła właściwego przedstawiono w Rozdziale 5. Dowiadujemy się zarówno o funkcjonowaniu całego układu PPMS, jak i opcji do pomiaru ciepła właściwego. Wydaje mi się, że sam opis PPMS nie jest potrzebny, natomiast opis opcji HC potraktowany został zbyt pobieżnie. Autor wspomniał co prawda ogólnie o możliwości sterowania procesem pomiaru, ale ten punkt jest, z uwagi na przemiany fazowe, bardzo ważny. Odpowiedni sposób pomiaru, właśnie liczba punktów pomiarowych, czas czekania po grzaniu, etc., może wyodrębnić słabo widoczne przemiany fazowe. Nie jest też dokładnie prawdą, że użyta metoda pomiarowa, oczywiście jedyna jaka była dostępna, jest rzeczywiście adekwatna do zbadania histerezy temperaturowej: ostatecznie w metodzie relaksacyjnej zawsze zachodzi podgrzanie próbki bez względu na to czy próbka, w szerszym zakresie, grzeje się, czy też chłodzi.

Drobną niezręcznością (chyba jedyną w całej Pracy!) jest stosowane tu określenie „kalorymetr”. Kalorymetr to tylko płytki szafirowy, a nie całość widoczna na Rys. 5.2. Zresztą Autor w dalszym ciągu używa słowa „kalorymetr” we właściwym już znaczeniu.

Największym mankamentem tej części jest brak opisu eksperymentalnych technik komplementarnych, niezależnie od tego w jakim stopniu Autor w tych pomiarach brał udział. Brak takiego opisu ponownie sugeruje, że mniej ważne są badane materiały, a bardziej podstawowa technika.

Właściwa część Pracy: przedstawienie badanych materiałów i dokonania Autora, zaczyna się w Rozdziale 6 i jest kontynuowana w Rozdziale 7 i 8; te rozdziały stanowią ponad 2/3 całości pracy i, jak już wspomniałem, imponują zakresem zgromadzonego materiału doświadczalnego i rzetelnością jego analizy. Po dyskusji ogólnej kobaltytów warstwowych z rodziny  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+x}$  Autor koncentruje się na grupie  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , której badania są przedmiotem pracy. Atom ziemi rzadkiej w tej grupie jest świetnie dobrany: obecność niemagnetycznego itru, gadolinu w stanie orbitalnym S i Tb umożliwi przebadanie wpływu wszystkich istotnych czynników na przemiany fazowe tych materiałów.

W tym miejscu brakuje mi dokładniejszego przedstawienia, w oparciu o literaturę, przemiany fazowej metal-izolator, a także przedstawienia argumentów dla których pik ciepła w najwyższych temperaturach odnosi się do przemiany metal-izolator. A przecież przemiana

M-I zmienia się wraz ze zmianą metalu  $R$  (Rys.6.6): temperatura przemiany M-I rośnie ze wzrostem promienia jonowego  $R$ ; czy może być to związane z oddalaniem się płaszczyzn Co-O? Najwidoczniej zmiana pola krystalicznego działającego na Co, mająca podobną wielkość jak „oddziaływanie Hunda”, może wpływać na przemiany fazowe związane z Co, być może również na przemiany magnetyczne. Może obie przemiany są powiązane, mimo innej ich zależności od promienia jonowego  $R$  (Rys. 6.7)? Zaledwie też tknięta jest dyskusja roli niestechiometrii w przemianie M-I. Dziwi to tym bardziej, że Autor dostrzega istnienie takiego wpływu: wykonano pomiary ciepła właściwego zarówno dla monokryształu związku gdzie  $R=Tb$ , jak i dla próbki proszkowej. Szkoda, że oba przebiegi nie są przedstawione i porównane. W trakcie obrony chciałbym poznać zdanie autora zarówno na temat przemiany M-I, jej związku z przemianą magnetyczną i jej zmian z atomem ziemi rzadkiej.

Brak szerszej dyskusji przemiany M-I ponownie sugeruje drugorzędne potraktowanie samego materiału na korzyść perfekcji opracowania wyników ciepła właściwego. Moim zdaniem jest to wada Pracy, którą czytelnik czuje przez cały tekst właśnie w takich jak ta sytuacjach.

Gros Rozdziału 6 stanowi dyskusja poszczególnych przyczynków do ciepła właściwego. Ponieważ podstawowy przyczynek, w każdym razie w temperaturach zbliżonych do temperatury przejść fazowych, stanowi ciepło sieciowe, dlatego dyskusja wzbudzeń fononowych została potraktowana szczególnie dokładnie. Ciepło sieciowe zostało opisane zarówno przez model Debye'a jak i model Einsteina drgań sieci krystalicznej, lecz dla dokładniejszego oszacowania energii głównych modów optycznych zostały wykonane badania rozpraszania Ramana. Ponownie dowodzi to precyzji Autora w podejściu do zagadnienia wyodrębnienia przyczynków do ciepła właściwego.

Korzystając z tak precyzyjnej oceny poszczególnych przyczynków Autor przeprowadził następnie analizę przyczynku Schottkiego zarówno w  $TbBaCo_2O_{5,5}$  jak i w  $GdBaCo_2O_{5,5}$  przy czym w tym ostatnim przypadku obliczone zostało pole efektywne działające na jony Gd. Trochę w tym miejscu nie rozumiem (proszę o wyjaśnienie w trakcie obrony), że tak dokładna analiza nie pozwoliła tego podejścia tak rozciągnąć, zakładając podobne oddziaływania dla Tb, żeby możliwe było ocenienie rozkładu poziomów pola krystalicznego dla związku z Tb.

W Rozdziale 7 przedstawiono analizę drugiej serii związków związanych z pierwszymi istnieniem wyraźnych płaszczyzn obsadzonych przez Co, w których oddziaływanie magnetyczne między atomami Co jest znaczne (a między płaszczyznami słabe) oraz znaczną anizotropią jednoosiową. Autor opisuje anomalię ciepła właściwego związaną z przemianą magnetyczną, stwierdzając, że jest ona ciągła i dowodząc, że malenie temperatury przemiany z polem magnetycznym sugeruje przemianę para-antyferro. Stwierdzono, że kształt piku przemiany potwierdza 2-wymiarowy jej charakter, dopasowując logarytmiczną zależność temperaturową ciepła. Trochę szkoda, że nie przedstawiono porównania takiego dopasowania z zależnością potęgową, której w takiej sytuacji można by oczekiwać.

Najciekawszą częścią tego rozdziału jest analiza nowo zaobserwowanej przez Autora przemiany indukowanej polem magnetycznym, którą to przemianę Autor klasyfikuje jako przemianę nieciągłą na podstawie niewielkiej histerezy temperaturowej. Dla dokładniejszego scharakteryzowania przemiany zostały wykonane pomiary namagnesowania w funkcji  $T$  i w funkcji pola magnetycznego dla dwóch temperatur po obu stronach przemiany. Ponieważ, w konsekwencji bardzo dokładnej analizy, Autor zasugerował, że przemiana jest wynikiem wzbudzenia zmiany stałej anizotropii wysokim polem, dlatego wydaje się, po fakcie, że pomiary namagnesowania powinny być przeprowadzone w innym kierunku niż łatwy  $b$ ; w takiej sytuacji można by się było spodziewać pewnej zmiany składowej namagnesowania dla pola wzbudzającego przemianę. Natomiast wyniki pomiarów momentu skręcającego,

pokazują wyraźną różnicę między obiema temperaturami, a także zmianę momentu skręcającego indukowaną wysokim polem.

Zaproponowany został fenomenologiczny model opisu zmian namagnesowania (i momentu skręcającego) pod wpływem pola, przy czym podstawą modelu jest zauważenie, że momenty magnetyczne Co ułożone wzdłuż pola inaczej reagują na pole niż te ustawione antyrównolegle, a także że obie „podsieci” mogą mieć inną stałą anizotropii. W tym kontekście nie rozumiem konieczności innego traktowania sieci „miękkiej” i „twardej” magnetycznie i proszę o wyjaśnienie. Na podstawie modelu udało się świetnie dopasować krzywe momentu (Rys. 7.16). Na podstawie parametrów dopasowania, Tabela 3, stwierdzono, że przyczyną przemiany jest, zaindukowana polem, zmiana stałej anizotropii obu podsieci. Widać też jednak, chociażby przez amplitudę zmian momentu skręcającego, że nawet w polu, które nie wywołują przemiany materiał „po obu stronach” temperatury przemiany jest różny (właściwie wszystkie parametry, poza  $K_1$ , są inne dla  $T=9K$ ,  $B=6T$  w stosunku do tych dla  $T=12K$  i  $B=6T$ ). Proszę Autora o komentarz do tej uwagi, a także o sugestie dotyczące mikroskopowej przyczyny zauważonej przez Niego przemiany fazowej.

Łatwo jest czytać świetnie napisane sprawozdanie z wyników czyjejś pracy doradzając co jeszcze można by zrobić i krytykując to co zrobione już zostało; taki jest przywilej, prawo i rola recenzenta. Recenzent zdaje sobie jednak sprawę, że każda z sugestii, propozycji „domierzenia czegoś” lub dodatkowej analizy oznacza tygodnie, jeśli nie miesiące pracy. I dlatego uważam, że Pan Jarosław Więckowski dowiódł w swojej Pracy opanowania techniki pomiaru ciepła właściwego, jego bardzo rzetelnej analizy, a także zaprezentował możliwości zaproponowania i opracowania fenomenologicznego opisu zjawisk magnetycznych, które na dodatek jako pierwszy zaobserwował. **Opis i analiza przyczynków do ciepła właściwego związków  $RBaCo_2O_{5,5}$  i oliwinu kobaltowego  $LiCoPO_4$ , a także przedstawienie fenomenologicznego modelu zaobserwowanej po raz pierwszy przemiany fazowej w  $LiCoPO_4$ , stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego ustawowo wymagane w rozprawie doktorskiej. Cała Praca dowodzi perfekcji Autora w pomiarach i interpretacji wyników ciepła właściwego, a także umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wnioskuje o dopuszczenie mgr Jarosława Więckowskiego do publicznej obrony pracy.**