

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 2018

Recenzja

rozprawy doktorskiej autorstwa mgr Sabiny Lewińskiej
„Przemiany fazowe w oliwinie niklowym – badania właściwości cieplnych i magnetycznych”
wykonanej w Oddziale Fizyki Magnetyzmu w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie
pod opieką prof. dr. hab. Andrzeja Szewczyka

Celem rozprawy doktorskiej Sabiny Lewińskiej jest, najogólniej mówiąc, zbadanie właściwości magnetycznych LiNiPO_4 , materiału ostatnio rozpatrywanego jako potencjalny kandydat na elektrody w ogniwach na bazie Li i jednocześnie materiału o możliwych właściwościach multiferroicznych. W szczególności, celem jest sprawdzenie poprzez obserwację ciepła właściwego i właściwości magnetycznych, czy przemiana do fazy ferroelektrycznej zachodzi, a także wyjaśnienie rozbieżności między własnościami cieplnymi tego związku w postaci monokrystalicznej, głównie badanej przez Autorkę, i własnościami w postaci proszku, tj. postaci związku łatwiejszej w ewentualnych zastosowaniach. O ile w dalszym ciągu nie jestem przekonany, czy LiNiPO_4 jest multiferroikiem, to sposób podejścia Autorki do badań: niezwykle drobiazgową analizą wyników ciepła właściwego i wielkości magnetycznych, jest imponująca i mnie osobiście bardzo odpowiada. Często przecież jest tak, że drobne niezgodności między modelem pewnego zjawiska, a jego eksperymentalnym przejawem skutkują zupełnie nową ideą, zatem możliwie dokładny opis zjawiska jest wręcz obowiązkiem badacza. W pracy pani Lewińskiej takie drobne różnice pozwoliły zaproponować nowy model i wnieść coś nowego do wiedzy o materiale badanym od 50 lat.

Dotychczasowa wiedza o badanym materiale została przedstawiona przez Autorkę w rozdziałach 1, 2 i 3. Szczególnie rozdział 3, a także załącznik A, przedstawia drobiazgową dyskusję właściwości badanego związku w oparciu o bogatą literaturę. Zakres wspomnianych właściwości jest zresztą znacznie obszerniejszy niż te zagadnienia, którymi w pracy zajmuje się Autorka, ale faktem też jest, że najbardziej podstawowe pomiary w przypadku, gdy istnieją w badanym materiale przemiany fazowe, nie były przeprowadzane. Z całości pracy widać, że zamiarem Autorki było właśnie udokładnienie diagramu fazowego, w szczególności w zakresie opisu przemian i konsekwencji istnienia wielu rodzajów oddziaływań magnetycznych.

Cel pracy jest formułowany przy końcu rozdziału 2 i nie wiedząc jeszcze jak dokładna jest analiza świetnych wyników ciepła właściwego, czytelnik spodziewa się czegoś więcej niż w istocie ma miejsce. W szczególności spodziewałem się odpowiedzi na ważne, z uwagi na możliwe przyszłe zastosowanie, pytanie czy materiał jest multiferroikiem. Wstęp (rozdziały 1, 2 i 3) pokazują także ciekawe właściwości magnetyczne badanego materiału w wysokich polach magnetycznych: z powodów sprzętowych tego tematu autorka też, niestety, nie rozwijała. O ile trudne są pomiary ciepła w takich polach (ponad 16T, co nie znaczy, że nie są możliwe; może warto napisać projekt na takie badania), to własności magnetyczne w polach impulsowych można badać standardowo. Niezależnie jednak od pewnego niedosytu jaki

pozostawia cel pracy w konfrontacji z wielością zjawisk możliwych do zbadania praca bardzo się broni jakością uzyskanych wyników i ich interpretacją.

W rozdziale 4 opisano użyte metody doświadczalne. Jak wszędzie w pracy, te metody są przedstawione bardzo dokładnie, również z technicznego punktu widzenia. Na początek Autorka opisała sposób otrzymywania badanych próbek: monokryształu i polikryształu (w postaci proszku) LiNiPO_4 , mimo, że sama w procesie przygotowania próbek nie uczestniczyła. Brak mi tu wspomnienia w jaki sposób była kontrolowana stechiometria uzyskanych tlenków. Odejście od stechiometrii jest najbardziej oczywistą przyczyną zmian temperatury przemian fazowych obserwowanych prawdopodobnie w próbce proszkowej (co zresztą było w dalszej części pracy wspomniane przez Autorkę), ale także może mieć swoje odbicie we właściwościach monokryształu. W każdym razie na kontrolę stechiometrii, głównie zawartości tlenu, należało zwrócić uwagę.

Trzy podstawowe metody doświadczalne (pomiaru ciepła właściwego, momentu magnetycznego, czyli także podatności, oraz momentu skręcającego) realizowane były w PPMS dlatego ten przyrząd jest przedstawiony na początku.

Najwięcej miejsca w dalszym opisie aparatury badawczej poświęcono metodzie pomiaru ciepła właściwego na PPMS, czyli metodzie relaksacyjnej. Autorka bardzo dokładnie opisała zarówno prostą analizę wyników (jeden czas relaksacji) jak i przypadek, gdy kontakt próbki z kalorymetrem nie jest idealny. Ponieważ jedna z przemian fazowych w badanym związku wydawała się być pierwszego rodzaju z ciepłem utajonym, Autorka omówiła też sposób analizy wyników, który, wg. producenta oprogramowania do PPMS, należy w takim przypadku zastosować. Ten tekst nie jest specjalnie jasny, ale niezależnie od tego metoda relaksacyjna nie bardzo się nadaje do pomiaru tego typu przemian fazowych.

Przedstawienie metodyki pomiaru ciepła właściwego zakończone jest opisem przypadku próbek proszkowych: tu obecność dwóch czasów relaksacji jest specjalnie ważna. Przy końcu tej części w tabeli 4.1 przedstawiono „Pomiary wykonane na potrzeby tej pracy z wykorzystaniem opcji HC”. Mam wrażenie, że jest to myląca tabela, bo sugeruje znacznie szerszy zakres prac niż przy formułowaniu celu przy końcu Rozdziału 2 i to co w rzeczywistości wykonano. I nawet jeśli Autorka zmierzyła próbki wspomniane w tabeli 4.1, to albo nie należało o tym w tym miejscu wspominać, albo rozszerzyć pracę o wyniki pomiaru tych próbek.

Rozdział kończy omówienie aparatury i techniki pomiaru parametrów magnetycznych, w szczególności momentu skręcającego, a także techniki pomiaru namagnesowania na SQUIDzie w MPMS.

Najbardziej istotne dla pracy wyniki pomiarów ciepła właściwego próbki monokrystalicznej, w różnych polach magnetycznych z polem B wzdłuż osi c , a i b przedstawiono w Rozdziale 5. Rozdział rozpoczyna bardzo drobiazgową analizę wkładu sieciowego, bardzo istotna, jeśli chce się dokładnie odseparować wkład magnetyczny. Następnie Autorka analizuje kształt anomalii w ciepłe właściwym związanych z przemianami fazowymi widząc wyraźnie dwie przemiany rozdzielone o ok. 1 K i silnie zmieniające się z polem magnetycznym skierowanym wzdłuż osi c . Autorka stwierdza, że brak jest histerezy w przemianie z fazy P do niewspółmiernej fazy magnetycznej IC, co, wraz z charakterystycznym kształtem pików, jest interpretowane jako przemiana ciągła. Z kolei druga, dużo „ostrzejsza” przemiana w temperaturze o ok. 1 K niższej, z fazy IC do C, posiada niewielką histerezę temperaturową i jest przemianą pierwszego rodzaju.

Analiza przebiegu ciepła właściwego jest poprowadzona niezwykle dokładnie, a wyniki są piękne! Autorka formułuje fenomenologiczny model opisujący pik ciepła w przemianie IC do C (wzór 5.2). Wyraźnie widać, że ów pik składa się w istocie z dwóch pików: Autorka uważa,

że jest to dowód istnienia dwóch przemian fazowych w temperaturze około 20.9K, z których wyższa, przejawiająca się małym pikem w cieple, miała by być właśnie przemianą do fazy ferroelektrycznej. Nie przekonuje mnie to. Po pierwsze wydaje mi się, mając na uwadze sygnalizowany w literaturze (i pokazany na rys. 2.3a) duży efekt magnetoelektryczny, że taka przemiana może mieć miejsce jednocześnie z przemianą do fazy magnetycznej: C, lub IC, a nie oddzielnie. Ponadto, jak już wspomniałem, tlenki metali przejściowych mogą być niestechiometryczne, co może zmieniać temperaturę przemiany. Wydaje mi się, zatem, że przyczyną pojawienia się dodatkowego pików może być niejednorodność stechiometrii próbki. Zawartość fazy niestechiometrycznej jest zbyt mała, żeby zobaczyć jej efekt w pikach przemiany P-IC, ale uwidacznia się w znacznie większym pikach C-IC. I nawet jeśli moja sugestia nie jest trafna, to taką możliwość należało w pracy przedyskutować. Dlatego też uważam, że istnienie przemiany fazowej do fazy ferroelektrycznej nie zostało jednoznacznie dowiedzione.

Pik ciepła właściwego został opisany fenomenologiczną zależnością 5.2, a wynik tego dopasowania przedstawiono na Rys. 5.6 Literalne potraktowanie tej analizy zmusza do stwierdzenia, że w niskotemperaturowej części pików znajduje się dodatkowy do niego przyczynek, nie skomentowany przez Autorkę. Być może również i ten efekt jest spowodowany niestechiometrią.

Nieomal równie istotny dla analizy magnetycznych przemian fazowych jest Rozdział 6, gdzie najpierw przedstawiono wyniki pomiarów podatności magnetycznej w polu (rys. 6.1 i 6.2; nawiasem mówiąc, wartości podatności w różnych polach i kierunkach są przedstawione na rys. 6.1 i 6.13a, i to są wartości zgodne ze sobą, ale także na rys. 6.2 i to są już zupełnie inne wartości. Prawdopodobnie chodzi tu o iloczyn podatności i pola magnetycznego), a następnie wyniki pomiarów momentu skręcającego i ich analizę. Jak w przypadku ciepła właściwego i tu widać dokładność i precyzję podejścia: wykonano setki pomiarów namagnesowania i momentu skręcającego w wielu polach i wielu temperaturach, wszystko w celu udokładnienia wiedzy na temat własności oliwinu niklowego w pobliżu przemian fazowych. Mam tu wątpliwości, zresztą podzielane również przez Autorkę, czy w trakcie tak czasochłonnych pomiarów dało się ustabilizować temperaturę do stopnia sugerowanego w pracy.

Przebiegi momentu skręcającego zostały pieczołowicie zasymulowane przez Autorkę na podstawie przedstawianego przez nią modelu fenomenologicznego. Ponownie uderza dokładność podejścia i brak zgody na jakikolwiek kompromis (dopasowania z rys. 6.13b i c są w zasadzie satysfakcjonujące, jeśli nie brać pod uwagę konieczności zawyżenia wartości podatności). Z pewnością model 2 zaprezentowany przez Autorkę byłby najlepszy: w końcu badany materiał ma 4 podsieci magnetyczne i wiele oddziaływań magnetycznych, opisanych zresztą w literaturze, co oznacza, że momenty poddane są wielu sprzecznym oddziaływaniom skutkującym skomplikowanym ich położeniem. Ale oczywiście zgadzam się też, że ten najbardziej realistyczny model jest zbyt skomplikowany i że model 4, użyty przez Autorkę, stanowi sensowny kompromis. Nie jestem jednak pewien, czy założenie, że momenty nie wychodzą poza płaszczyznę w której jest przyłożone pole, czyli, że tensor podatności nie jest jeszcze bogatszy niż przyjmuje Autorka, jest w pełni uzasadnione.

Nie bardzo też rozumiem oznaczeń we wzorach 6.9 i 6.10; czy poza-diagonalne podatności przybliżone są iloczynem stałej (np. χ_{ac}) i kwadratu rzutu pola na oś prostopadłą do danej (co zresztą sugeruje dalszy tekst), czy też, jak pisze Autorka, są parzystymi funkcjami owego rzutu?

Rozdział 7 jest logiczną konsekwencją podejścia Autorki do badanego związku, tj. analizy wszelkich subtelności, z pozoru drugoplanowych, w których jednak mogła by się znajdować istotna treść fizyczna: czy badany materiał w postaci polikrystalicznej może być istotnie

różny od monokryształu? To jest pytanie, które sam często sobie zadawałem, a zatem w pełni rozumie problem przed którym stanęła Autorka. Analiza ciepła właściwego, z wykorzystaniem wyników na monokryształach uzupełnionym o postulowane rozmycie temperatur przemiany, a także o rozkład kierunków krystalograficznych w próbce daje bardzo dobrą zgodność z eksperymentem, rys. 7.4, co dowodzi, że wszystkie różnice między proszkiem a monokryształem zostały uchwycone. Jednak warunkiem jest założenie różnej temperatury przemian fazowych wynikające albo z efektów rozmiarowych, wskazanych w cytowanej przez Autorkę pracy, lub z odejścia od stechiometrii. Oznacza to, że co prawda uzyskano odpowiednią formułę opisującą kształt ciepła, ale problem na ile właściwości monokryształu różnią się od proszku nie został rozstrzygnięty.

Ciekawe jest, że wzór 7.12 opisuje trzeci z zaobserwowanych pików w cieple właściwym, (ten o najniższej energii, widoczny na rys. 7.4b jako lekki garb), natomiast ów pik, widoczny też w wynikach na monokryształach, Rys. 5.6, nie został tam skomentowany. Jak już wspomniałem, ponownie to sugeruje, że pik może być wynikiem istnienia niestechiometrii tlenowej nawet dla monokryształu, co zresztą w tlenkach metali przejściowych niejednokrotnie ma miejsce.

Praca jest napisana ładnym, jasnym językiem, niemal bez błędów. Moje drobne uwagi do tekstu to:

- niefortunne, w moim przekonaniu, jest oznaczenie mierzonej wielkości w funkcji innej wielkości, przy ustalonej trzeciej. Np. parametr B w zależności namagnesowania M w funkcji temperatury T powinien być wyraźnie zaznaczony, np. jako $M(T;B)$, a nie $M(T,B)$.
- w kilku przypadkach celowy byłby pełniejszy opis wykresu, na samym wykresie, a nie tylko w jego podpisie; ułatwiło by to śledzenie tekstu (np. rys. 5.5, 5.9, 7.3, 7.4).
- na stronie 80 użyty jest symbol t_{NP} zamiast T_{NP} .

Rozprawa doktorska pani Sabiny Lewińskiej jest niezwykle rzetelnym eksperymentalnym opisem właściwości termodynamicznych i magnetycznych oliwiny nikielowej LiNiPO_4 . W pracy są miejsca, w których można by zasugerować poszerzenie badań, czy też głębszą treść fizyczną, ale zdaję sobie sprawę, że próba domierzenia czegoś, czy też, jak sugerowałem, napisania projektu na dalsze badania, wymaga miesięcy pracy i wygranej w konfrontacji z innymi projektami. I dlatego uważam, że Pani Sabina Lewińska dowiodła w swojej Pracy opanowania techniki pomiaru ciepła właściwego i technik pomiarów magnetycznych, a także ich bardzo rzetelnej analizy. **Opis i analiza przyczynków do ciepła właściwego oliwiny nikielowej LiNiPO_4 , a także analiza momentu magnetycznego i momentu skręcającego w funkcji kąta przyłożenia pola magnetycznego, w szczególności odkrycie niediagonalnego przyczynku do podatności magnetycznej stanowią oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.** Uważam ponadto, że sposób podejścia pani Lewińskiej do interpretacji i analizy wyników eksperymentalnych dowodzi jej rzetelności jako badacza, a także umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wnioskuje o dopuszczenie mgr Sabiny Lewińskiej do publicznej obrony pracy.

Almowska