

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Jarosława Więckowskiego pt.
"Właściwości cieplne i magnetyczne wybranych związków kobaltu o
strukturze warstwowej"**

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 oba odkrycia to nie tylko atrakcyjne poznawczo osiągnięcia ale posiadają, w określonej perspektywie czasowej, niebagatelne możliwości praktycznego wykorzystania w wielu dziedzinach techniki. W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie tlenkami kobaltu wywołane zaobserwowanym w niektórych z nich wysokim przewodnictwem jonowym (jonów tlenu) i możliwością wykorzystania ich w ogniwach paliwowych. Wiele nieoczekiwanych zjawisk obserwowanych w tych materiałach wynika często z dodatkowego stopnia swobody związanego z unikatową możliwością występowania jonów kobaltu w 3 stanach spinowych. Pochodne tlenków kobaltu charakteryzuje zazwyczaj bogactwo różnego rodzaju przejść fazowych. Identyfikacja i poznanie natury tych przejść w wybranych tlenkach kobaltu było głównym celem rozprawy doktorskiej mgra Jarosława Więckowskiego pt. "Właściwości cieplne i magnetyczne wybranych związków kobaltu o strukturze warstwowej". Do badań wybrano dwie grupy związków: $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ gdzie $R = \text{Y, Gd i Tb}$ oraz LiCoPO_4 . Obie grupy związków łączy charakterystyczna struktura warstwowa oraz obecność jonów kobaltu odpowiedzialnych za magnetyzm badanych materiałów. Podstawowym narzędziem badawczym stosowanym przez mgra Jarosława Więckowskiego są pomiary ciepła właściwego w funkcji temperatury i pola magnetycznego. Pomiary te korelowane są z pomiarami namagnesowania i momentu skręcającego a w niektórych przypadkach – z pomiarami rozpraszania ramanowskiego. Od strony formalnej rozprawa przygotowana została wzorowo. Jest ona napisana jasno a przedstawione wyniki są należycie udokumentowane.

Rozprawa składa się z trzech części. Część pierwsza, oprócz uzasadnienia i motywacji podejmowanych badań, zawiera opis metod pomiaru ciepła właściwego i metod analizy wyników pomiarów w oparciu o różnorakie procesy fizyczne dające wkład do ciepła właściwego badanego materiału. Części druga i trzecia dotyczą odpowiednio pomiarów związków $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ i LiCoPO_4 wraz z analizą uzyskanych wyników. Rozprawę zamyka krótkie podsumowanie uzyskanych wyników badań. Wyniki badań przedstawione są w sposób przejrzysty, pozwalający na wgląd w warsztat badawczy autora rozprawy.

W części pierwszej rozprawy mgr Jarosław Więckowski najwięcej uwagi poświęcił analizie wkładów do całkowitego ciepła właściwego kryształów. Analiza ta została przeprowadzona doskonale, co świadczy o dobrym przygotowaniu Doktoranta a jednocześnie wzmacnia zaufanie do wyników badań zawartych w następnych rozdziałach. Trzeba bowiem pamiętać, że informacje zawarte w tej części są podstawą analizy wszystkich pomiarów ciepła właściwego przedstawionych w rozprawie. Niejako z obowiązku recenzenta muszę zwrócić uwagę na jeden mankament części pierwszej rozprawy. Przedmiotem rozprawy są silnie anizotropowe (warstwowe) kryształy, co wielokrotnie podkreśla mgr Jarosław Więckowski. Anizotropia ta nie ogranicza się jedynie do właściwości magnetycznych czy elektronowych ale dotyczy również innych właściwości np. właściwości sprężystych kryształu czy widm fononowych. W tej sytuacji trudno zaakceptować wzór 2.11 napisany bez uwzględniania struktury warstwowej badanych materiałów. Jeszcze bardziej dotyczy to wzoru 2.12 opisującego fononowe ciepło właściwe w obszarze niskich temperatur. Zależność $c \sim T^\alpha$ zależy m.in. od wymiarowości kryształu (patrz np. V.N. Popov Phys.Rev. B **66**, (2002) 153408). Problem ten ma stosunkowo obszerną literaturę dotyczącą przede wszystkim ciepła właściwego grafitu, nanorurek, grafenu czy BN ale i innych silnie anizotropowych materiałów Z tego punktu widzenia na szczególną uwagę zasługuje praca E.Pop et al., MRS Bull. 37 (2012) 1273. Być może kryształy badane w rozprawie nie wymagają uwzględniania ich anizotropii sprężystej ale to należy udowodnić lub co najmniej przedyskutować.

Druga część rozprawy poświęcona jest badaniom związków $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ gdzie $R = Y, Gd$ i Tb . Na uwagę zwraca dobrze uzasadniony wybór próbek, pozwalający na uogólnienie otrzymanych wyników na pełną rodzinę związków $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Uzyskano to analizując próbki z

jonami w położeniu R z liczbami kwantowymi $S = L = 0$, $L = 0$ i $S \neq 0$, $S \neq 0$ i $L \neq 0$, odpowiednio. Najważniejsze wyniki dotyczą zaobserwowania anomalii ciepła właściwego w punktach przemiany metal-izolator, paramagnetyk- ferrimagnetyk i ferrimagnetyk- antyferromagnetyk oraz zbadanie charakteru tych przejść. Nie potwierdzono istnienia sugerowanego w literaturze przejścia między dwoma stanami antyferromagnetycznymi. Do ważnych wyników uzyskanych przez mgra Jarosława Więckowskiego zaliczam również zaobserwowanie i objaśnienie anomalii Schottky'ego w związkach $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ i $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. Pozwoliło to na wyznaczenie wartości oddziaływań wymiennych R-Co. Warto zwrócić uwagę na przeprowadzone pomiary widm ramanowskich, które wykorzystano przy obliczeniach wkładu sieciowego do ciepła właściwego badanych kryształów.

W tej doskonale napisanej części pracy do pełnej satysfakcji brakuje mi uwzględnienia, przy analizie przejścia metal-izolator, pracy Z. Hu et al., *New Journal of Physics* **14** (2012) 123025, wyjaśniającej najpełniej, zdaniem recenzenta, mechanizm fizyczny odpowiedzialny za to przejście. Odnoszę wrażenie, że wyniki tam przedstawione można wykorzystać do analizy pomiarów przedstawionych w rozprawie.

W trzeciej części pracy zbadano, poprzez pomiary ciepła właściwego, przejścia fazowe w monokryształach oliwinu kobaltowego LiCoPO_4 . Ta część zawiera wyniki bardzo istotne z poznawczego punktu widzenia, wyniki o randze odkrycia. Chociaż oliwin kobaltowy, ze względu na potencjalne możliwości wykorzystania w ogniwach paliwowych, był intensywnie badany w wielu bardzo dobrych laboratoriach, mgr Jarosław Więckowski jako pierwszy odkrył w nim istnienie indukowanego polem magnetycznym przejścia fazowego pierwszego rodzaju. Co więcej- mgr Jarosław Więckowski opracował oryginalny model teoretyczny wyjaśniający mechanizmy fizyczne odpowiedzialne za to przejście. Wynik ten uważam za najważniejszy wynik recenzowanej rozprawy. Świadczy on, dodatkowo o doskonałym przygotowaniu mgr Jarosława Więckowskiego do pracy naukowej.

Inny ważny wynik zawarty w omawianej części rozprawy dotyczy badań przejścia paramagnetyk- słaby ferromagnetyk i pokazania, że ma ono cechy typowe dla kwazidwuwymiarowego układu Isinga.

Reasumując, uważam, że wyniki przedstawione w rozprawie a szczególnie zbadanie charakteru przemian fazowych w związkach kobaltu o strukturze warstwowej w oparciu o pomiary ciepła właściwego, wzbogaciły znacznie naszą wiedzę o magnetyzmie kwazidwuwymiarowych układów tlenkowych. Myślę tu przede wszystkim o odkryciu nowego przejścia fazowego w LiCoPO_4 . Warto zaznaczyć, że znaczna część wyników uzyskanych w recenzowanej rozprawie została już opublikowana w prestiżowych czasopismach (2 prace w *Physical Review B*). Zostały one przedstawione również w postaci 11 referatów na konferencjach międzynarodowych (w tym 3 referaty zaproszone na konferencjach JEMS 2010, E-MRS 2011 i JEMS 2012).

Biorąc powyższe pod uwagę stwierdzam, że rozprawa mgra Jarosława Więckowskiego spełnia z nadmiarem warunki stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie go do publicznej obrony pracy. Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie rozprawy.