



Recenzent

Katowice, 2017-09-04

Prof. dr hab. Alicja Ratuszna

Recenzja pracy doktorskiej pana mgr inż. Marcina Dula

pt. ***Badanie wpływu rozmiarów ziaren na strukturę krystaliczną i własności magnetyczne  
nanozwiązków typu  $RE\text{MnO}_3$  ( $RE = Tb, Dy$ )***

*Przedstawiona do recenzji praca doktorska wykonana została w Instytucie Fizyki Politechniki  
Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki pod kierunkiem dr hab. Wiesławy Bażeli – Wróbel, prof. PK.*

W pracy doktorskiej przedstawione zostały wyniki badań struktury krystalicznej i magnetycznej oraz własności magnetyczne manganitów o strukturze perowskitu, w których kationem RE były pierwiastki ziem rzadkich: terb i dysproz. Praca składa się z siedmiu rozdziałów, spisu rysunków, tabel, bibliografii oraz wykazu własnych publikacji, których jest dziewięć (w tym jedna w druku), a które dotyczą badań własności strukturalnych i magnetycznych wymienionych manganitów o postaci polikrystalicznej lub nanozwiązków. Z wykazu publikacji widać więc, że wyniki badań przedstawione w recenzowanej pracy stanowią część tematyki będącej w kręgu zainteresowań Doktoranta.

Do określenia uporządkowania strukturalnego i magnetycznego głównymi technikami badawczymi były dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego i dyfrakcja neutronów. Do wyznaczenia parametrów strukturalnych zastosowano metodę Rietvelda, bazując na dostępnym programie Full-Prof. Makroskopowe własności magnetyczne zostały określone z pomiarów magnetometrem MPMS SQUID.

Celem pracy było określenie struktury krystalicznej, rozmiarów ziaren, uporządkowania magnetycznego i parametrów magnetycznych dla dwóch związków  $Tb\text{MnO}_3$  oraz  $Dy\text{MnO}_3$ . Badania przeprowadzono na próbkach polikrystalicznych i nanorozmiarowych, aby pokazać wpływ rozmiaru ziaren na ich własności strukturalne i magnetyczne.



W rozdziale 2 przedstawione zostały opisy materiałów o wymiarach nano, ich otrzymywanie oraz własności strukturalne, mechaniczne, termiczne, magnetyczne w aspekcie ewentualnego zastosowania.

Kolejny rozdział poświęcony został krótkiemu opisowi podstaw fizycznych zastosowanych technik badawczych: dyfrakcji promieni rentgenowskich na sieci krystalicznej oraz dyfrakcji neutronów termicznych na jądrach atomowych i ich rozpraszaniu na momentach magnetycznych. Pokróćce omówione też zostały materiały magnetyczne: ich klasyfikacja, rodzaje uporządkowania magnetycznego (w tym uporządkowania typu helikoidalnego czy o modulowanej amplitudzie momentu magnetycznego), przejścia fazowe pomiędzy stanem paramagnetycznym a uporządkowanym oraz makroskopowe metody badań. Podany został stosowany formalizm opisu procesu rozpraszania neutronów na różnego rodzaju strukturach magnetycznych.

Przechodząc do omówienia struktur krystalicznych, na podstawie przeglądu literaturowego, to przedstawiona została struktura idealnego perowskitu, typowa dla związków typu  $REMnO_3$  oraz mechanizmy powodujące jej dystorsję. Przyjmuje się, że przyczyną tej deformacji od struktury „idealnego” perowskitu (przez „idealny” perowskit rozumiemy przypadek, gdy komórka należy do układu regularnego ( $Pm3m$ ), a atomy zajmują pozycje szczególne) są: wzajemne wartości promieni jonowych atomów tworzących strukturę, naprężenia czy oddziaływania termiczne pomiędzy atomami (drgania sieci). Omawiane związki wykazują odstępstwo od struktury idealnego perowskitu i w temperaturze pokojowej opisuje się je w strukturze rombowej .

Z danych literaturowych wynika, że dla manganitów, w których niemagnetyczny kation A (np.  $Ca^{2+}$ ) zostaje podstawiany magnetycznym (np.  $La^{3+}$ ) obserwowane struktury magnetyczne są efektem oddziaływań: antyferromagnetycznych i ferromagnetycznych pomiędzy jonami  $Mn^{3+} - O - Mn^{3+}$  czy  $Mn^{4+} - O - Mn^{4+}$ , gdzie wartościowość manganu zmienia się podczas podstawiania trójwartościowego kationu jonem dwuwartościowym. W przypadku omawianego w pracy związku  $(LaCa)MnO_3$  występuje cała kaskada magnetycznych przejść fazowych, z którymi związane są też własności transportowe: izolator – metal – izolator, a w temperaturze Curie obserwuje się występowanie gigantycznego magnetooporu. Ta korelacja własności magnetycznych i elektrycznych z podstawianiem do sieci niemetalicznego kationu (tu  $Ca^{2+}$ ) sprawia, że materiały takie są bardzo interesujące ze względu na zastosowania.

Literaturowe doniesienia dotyczące omawianych w pracy związków  $TbMnO_3$  i  $DyMnO_3$  odnoszą się do próbek polikrystalicznych, do ich uporządkowania magnetycznego. I tak w przypadku  $TbMnO_3$  obserwowane są magnetyczne przejścia fazowe: sinusoidalne, antyferromagnetyczne uporządkowanie momentów magnetycznych zlokalizowanych na  $Mn^{3+}$  ( $T_N = 41$ ) i na jonach  $Tb^{3+}$  (do  $T_N = 7K$ ). Doniesienia też mówią o pojawieniu się własności ferroelektrycznych poniżej temperatury  $T = 27K$ . Ta faza powstaje w wyniku działania pola magnetycznego dając efekt magnetoelektryczny.



Dane literaturowe dotyczące drugiego związku, z dysprozem, podają, że tutaj antyferromagnetyczne uporządkowanie magnetyczne jest wynikiem oddziaływań pomiędzy momentami magnetycznymi jonów Mn, które dają kolinearną strukturę ( $T_N = 39\text{K}$ ), potem w  $T_N = 18\text{K}$  sinusoidalnie modulowaną, a następnie poprzez „włączenie” oddziaływań momentów magnetycznych w podsieci Dy ( $T_N = 9\text{K}$ ) strukturę współmierną ze strukturą krystaliczną. To bogactwo struktur magnetycznych występujące w manganitach metali ziem rzadkich zostało zweryfikowane w pracy doktorskiej Marcina Dula.

W części eksperymentalnej pracy opisana została preparatyka badanych materiałów czyli proces otrzymania manganitu  $\text{TbMnO}_3$  i  $\text{DyMnO}_3$  w postaci polikrystalicznej oraz metodę zol – żel, dzięki której uzyskano nanoprozski o średniej wielkości ziaren 60 nm.

Tak uzyskane próbki proszkowe poddano badaniom. W pierwszej kolejności określono ich strukturę krystaliczną stosując technikę dyfrakcji promieni X. Pomiary wykonano na dyfraktometrze proszkowym, firmy Philips (X'PERT PRO), używając lampy rentgenowskiej z miedzianą anodą. Obecnie powszechnie stosowaną metodą, która pozwala na dopasowanie eksperymentalnego dyfraktogramu z teoretycznym, który jest splotem amplitudy struktury obliczonej dla modelowej struktury jądrowej i magnetycznej z funkcją kształtu, jest metoda Rietvelda. Korzysta się z bardzo przystępnego i relatywnie łatwego w obsłudze programu FullProf, zawierającego podprogramy pozwalające na wykonanie obliczeń parametrów struktury (parametry komórki elementarnej, współrzędne atomów) i na sporządzenia wykresów. Procedura obliczeniowa polega na takiej zmianie (przybliżaniu) parametrów struktury, aby uzyskać najlepsze dopasowania obu dyfraktogramów: teoretycznego (obliczonego) i doświadczalnego (obserwowanego). W tej części pracy, Autor opisał metodykę wyznaczania struktur krystalicznych, procedury zastosowane w programie Fullprof, sposób wyznaczenia parametrów komórki elementarnej, układu krystalograficznego, współrzędnych położenia atomów w komórce, czynników temperaturowych opisujących drgania atomów w sieci. Wszystkie te wielkości zostały przedstawione w tabelach. Istotne są też parametry opisujące funkcje kształtu linii dyfrakcyjnych. Z szerokości linii dyfrakcyjnej zmierzonej w połowie jej wysokości wyznaczono rozmiary krystalitów. Procedura ta, istotna w omawianej pracy, bo powiązane zostały własności magnetyczne związków od ich nanokrystaliczności, przeprowadzona była w sposób bardzo wyważony. Zastosowano jako wzorca kryształ Si i wyznaczono poszerzenia szerokości „połówkowe” względem wzorca korzystając z metody Scherrera i Williamsona - Halla, przyjmując kształt profilu opisany jako splot funkcji Gaussa i Lorentza, (tzw. pseudo - Voight).

W tym miejscu Autor przedstawił też oryginalne podejście do późniejszego wyjaśniania przyczyn innej niż w polikryształach wartości namagnesowania w nanorozmiarowych materiałach. Opisał za Lopez-Quintela et al. (Nanotechnology vol. 14 p. 212-219 (2003)), że nanocząstka tworzy magne-



tyczne wnętrze, a zewnętrzna warstwa o grubości  $t$  to „martwa” niemagnetyczna powłoka. W pracy podana została relacja pozwalająca na obliczenie tej „martwej”, niemagnetycznej warstwy.

Makroskopowe parametry magnetyczne badanych związków, takie jak podatność magnetyczna (czy odwrotność podatności), efektywny moment magnetyczny w funkcji temperatury czy izoterm namagnesowania w dostępnych polach wyznaczono pracując na MPMS SQUID, w zakresie temperatur 1.9K do 300K, w polach magnetycznych do 5T. Z temperaturowych przebiegów tych wielkości określono temperatury magnetycznych przejść fazowych, a z izoterm namagnesowania wartości magnetycznego momentu efektywnego. W obu związkach zaobserwowano, że efektywny moment magnetyczny jest mniejszy dla próbek nanorozmiarowych w porównaniu z polikrystalicznymi.

W części 5 pracy przedstawione zostały w pierwszej kolejności wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej przeprowadzonej dla polikrystalicznych i nanorozmiarowych próbek związku  $TbMnO_3$  i  $DyMnO_3$ . Dla nanorozmiarowych związków wykonano badania dla wszystkich trzech próbek, uzyskanych w różnych warunkach i wykazujące rozmiary ziaren poniżej 100 nm. Dla wszystkich tych próbek uzyskano wyniki strukturalne, które można zestawić jako:

- wszystkie związki, niezależnie od rozmiarów ziaren, w temperaturze pokojowej krystalizują w układzie rombowym (Pnma), których parametry sieciowe są zbliżone do wartości literaturowych,
- współrzędne atomów niewiele różnią się między sobą i są porównywalne z danymi literaturowymi, otrzymanymi dla próbek monokrystalicznych (rozbieżności są nie większe niż 5%).

Powyższe wyniki oznaczają, że struktura krystaliczna badanych związków  $REMnO_3$  nie zależy od ich postaci czyli od rozmiarów ziaren tworzących próbki.

Następnie przedstawione zostały wyniki badań neutronograficznych wykonane w Helmholtz – Zentrum Berlin, na wiązce neutronów pochodzących z reaktora BERII. Pomiarów wykonano w zakresie temperatur od 1.6K do 260K. Do badań, podobnie jak w przypadku dyfrakcji rentgenowskiej użyto polikryształów i próbek nanorozmiarowych obu manganitów. Struktura jądrowa i magnetyczna została wyznaczona na podstawie uzyskanych w różnych temperaturach neutronogramów, korzystając z programu FullProf. Na neutronogramach, poniżej temperatury przejścia magnetycznego pojawiały się dodatkowe linie, dowodzące o tworzeniu się uporządkowania magnetycznego. Przypisano im możliwe kombinacje uporządkowania magnetycznego, w zgodzie z grupą przestrzenną Pnma. W całym zakresie temperaturowym nie obserwowano zmian struktury krystalicznej (jądrowej) badanych związków.

Analiza tych neutronogramów w fazie uporządkowania magnetycznego pozwoliła na stwierdzenie, że w przypadku związku  $TbMnO_3$  wykazuje on poniżej temperatury 43K uporządkowanie antyferromagnetyczne w podsieciach manganowej i terbowej. Przy czym dla próbki polikrystalicz-



nej, z pomiarów neutronograficznych stwierdzono występowanie dwóch faz magnetycznych w podsięci Mn z momentami uporządkowanymi kolinearnie i poniżej 16K z ich niekolinearnym uporządkowaniem, opisanym modem  $C_xA_z$  (*oznaczenia modów w pracy*). Dla próbek o nanoziarnach dla podsięci Mn obserwowano poniżej 43K tylko jedną fazę o uporządkowaniu kolinearnym. Dla podsięci terbu, w próbce polikrystalicznej obserwowano linie świadczące o występowaniu uporządkowania niekolinearnego typu  $F_yA_z$ , podczas gdy dla nanorozmiarowej próbki pojawiły się dodatkowe linie wskazujące na istnienie tylko fazy antyferromagnetycznej opisanej modem  $A_z$ .

Z pomiarów dyfrakcji neutronów uzyskuje się pełny obraz struktury magnetycznej badanego materiału. Pomiar rozpraszania neutronów na uporządkowanych momentach magnetycznych w pełni opisuje ich oddziaływania pomiędzy tymi samymi jonami w podsięci czy też charakter oddziaływania pomiędzy momentami atomów w różnych podsięciach, tutaj Mn i Tb. Z tego obrazu Doktorant wysnuwa wnioski o ich dominującym wkładzie w makroskopowe własności magnetyczne.

Z przedstawionego materiału doświadczalnego widać jeszcze jedną zależność, którą Autor postawił w tytule swej rozprawy. Jest to odpowiedź na pytanie czy uporządkowanie magnetyczne zależy od rozmiarów ziaren badanej postaci próbki. I ta odpowiedź, w świetle otrzymanych wyników brzmi, że tak. Otrzymane dla  $TbMnO_3$  neutronogramy różnią się znacznie dla próbek polikrystalicznych i nanowymiarowych. Wyniki te też potwierdzają pomiary makroskopowych parametrów – namagnesowania, uzyskane z badań na SQUID.

Podobne badania wykonane zostały dla polikrystalicznych i nanorozmiarowych próbek  $DyMnO_3$ , których struktura krystaliczna nie zmienia się wraz z wymiarem ziaren, ale własności magnetyczne silnie zależą od rozmiarowości tychże ziaren.

Inna jest sekwencja uporządkowania w przypadku  $DyMnO_3$ , w którym obie podsięci manganowe i dysprozowe wykazują antyferromagnetyczne uporządkowanie momentów zlokalizowanych na obu jonach, a którą opisano modem  $C_x$  i wektorem falowym  $k_x$ , a którego wartość jest mniejsza dla próbki nanowymiarowej w porównaniu do wartości tego parametru dla polikryształu. W przypadku  $TbMnO_3$  obserwowano sytuację odwrotną. Doktorant wnioskuje, że w nanorozmiarowych próbkach z Tb, momenty magnetyczne związane z tym jonem tworzą strukturę magnetyczną w postaci klastrów o skończonych rozmiarach. Występujące różnice w rodzaju uporządkowania magnetycznego obserwowanego w próbkach o ziarnach nano i mikrowymiarowych Doktorant wyjaśnia istnieniem „martwej” i uporządkowanej magnetycznie warstwy w nanoziarnach, w których zewnętrzne pole magnetyczne porządkuje momenty magnetyczne metali ziemi rzadkiej i Mn.

Struktura krystaliczna i obserwowana dystorsja typu: deformacja oktaedrów  $MnO_6$ , zmiany odległości pomiędzy jonami manganu, kątów wiązania Mn-O-Mn są odpowiedzialne za oddziaływania wymienne pomiędzy manganami i tlenem. Oddziaływania te opisane przy pomocy całek wymiany, któ-



rych wartości wyznaczono z rozpraszania neutronów, pokazały, że w płaszczyźnie prostopadłej do osi **b** ich wartość wskazuje, że to oddziaływanie odpowiada za porządkowanie ferromagnetyczne, podczas gdy oddziaływanie Mn-O-Mn wzdłuż osi **b** jest antyferromagnetyczne. Autor rozprawy konkluduje, że różnice w znaku całek wymiany ( $J_1 = 0.15\text{meV}$ ,  $J_2 = -0.31\text{meV}$ ) są źródłem frustracji oddziaływań i prowadzą do pojawienia się struktury modulowanej.

Wnioski:

Przedstawiona do recenzji praca doktorska pana Marcina Dula zawiera bardzo ciekawe badania i istotne do zrozumienia zjawisk zachodzących w obiektach nanowymiarowych konkluzje.

Cennym jest to, że obok pomiarów parametrów makroskopowych, główny ciężar badań został położony na pomiarach dyfrakcyjnych: tak rentgenowskich jak i neutronograficznych. Uzyskane wyniki porównywano z pomiarami wykonanymi na polikryształach, postaci próbek do tej pory powszechnie badanej. Zaobserwowane różnice we własnościach magnetycznych w obu postaciach próbek zostały dobrze opisane i wyjaśnione.

Zwróciłam uwagę na fragmenty, gdzie Doktorant podjął próby powiązania dystorsji sieci w zależności od rodzaju próbki (poli- czy nanorozmiarowa):

1. W rozdziale 6 (str.89) zdefiniowane zostały parametry Jahna – Tellera (JT) i delta będące miarą odległości Mn-O i stopniem deformacji oktaedru  $\text{MnO}_6$ . Na rysunkach 59 i 60 wykreślono ich zależności temperaturowe. Czy średnia wartość odległości  $\langle r \rangle$  była też wyznaczana w funkcji temperatury?
2. Parametr D określa stopień dystorsji komórki elementarnej od komórki układu regularnego (od struktury „idealnego perowskitu”). Czy to oznacza, że zmniejszanie się wartości tego parametru w niskich temperaturach wskazuje, że komórka rombowa staje się bardziej regularna? (dla układu regularnego  $D=0$ ).

Znalazłam też kilka niedociągnięć czy pominięć, a mianowicie:

1. Nieprecyzyjnie przedstawiono eksperymentalne warunki prowadzonych badań. Domyślałam się, że pomiary przeprowadzone na dyfraktometrze rentgenowskim wykonano tylko dla temperatury pokojowej. Podobna uwaga przy opisie warunków pomiaru na dyfraktometrze neutronowym – brak mi informacji o kroku i czasie skanów, a te dane informują np. o dokładności wyznaczenia pozycji linii dyfrakcyjnych
2. Bardzo razi mnie używanie „stała” sieci, zwłaszcza w sytuacji, kiedy ten parametr zmienia się z temperaturą, z rodzajem jonów tworzących strukturę krystaliczną. Proszę raczej używać „parametr sieci”, zwrot, który Autor miejscami stosował. Ale to nie są synonimy.



3. Zbędne jest w tego typu prezentacji wymienianie definicji poszczególnych układów krytalograficznych (str. 44 pracy).
4. Brakuje mi choćby kilkudzaniowego odniesienia otrzymanych wyników prezentowanych w niniejszej rozprawie do literaturowych danych, które przedstawione zostały w części „Przegląd literaturowy dotyczący związków  $\text{REMnO}_3$ ” (patrz rozdział 3.4). Szczególnie interesuje mnie odniesienie do wspomnianych w przeglądzie literaturowym własności ferroelektrycznych.
5. I drobna uwaga: powinno używać się formy bezosobowej; zrobiono, zmierzono, itp., a nie jak w przypadku tej rozprawy, gdzie Doktorant używa pierwszej osoby liczby pojedynczej.

Te uwagi nie obniżają w żaden sposób wartości naukowej niniejszej pracy doktorskiej.

*Stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska pana Marcina Dula, z tak podjętą tematyką jak i sposobem prezentacji uzyskanych wyników i ich interpretacją spełnia wszelkie wymagania stawiane tego typu pracom. Doktorant pokazał, że posiada odpowiednią wiedzę i bardzo dobrze opanowany warsztat badawczy. Dlatego z pełnym przekonaniem oświadczam, że rozprawa spełnia warunki stawiane pracom doktorskim określone w art.13 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r, nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i wnioskuję o dopuszczenie pana mgr inż. Marcina Dula do dalszych etapów przewodu doktorskiego.*