

Zielona Góra, 17.08.2018.

dr hab. Mirosław R. Dudek, prof. UZ
Uniwersytet Zielonogórski
Wydział Fizyki i Astronomii
ul. Szafrana 4a, 65-516 Zielona Góra

Recenzja rozprawy doktorskiej pt. „*Badanie metodami Elektronowego Rezonansu Magnetycznego i Stałoprądowej Podatności Magnetycznej układu FeVO₄-Co₃V₂O₈*” napisanej przez mgr inż. Malwinę Pilarską.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska ma charakter pracy doświadczalnej. Tematyka badawcza pracy mieści się w zakresie fizyki ciała stałego i inżynierii materiałowej. W spisie treści cytowana jest publikacja w Acta Phys. Pol. A 132 (2017), 24-29, której współautorką jest doktorantka ale treść rozprawy wykracza bardzo istotnie poza tę publikację. Rozprawa doktorska składa się z dwóch części, części wstępnej wprowadzającej do tematu struktury krystalicznej i właściwości magnetycznych wieloskładnikowych wanadanów, którą doktorantka nazwała częścią literaturową i części drugiej doświadczalnej z rozdziałami dotyczącymi materiałów i metod badawczych użytych w przy badaniach własnych 20 próbek różnego rodzaju kompozytów wanadanów, rozdziałami będącymi zapisem dyskusji otrzymanych wyników i rozdziałem, który stanowi podsumowanie otrzymanych wyników.

Rozprawa doktorska została napisana pod kierunkiem promotora prof. dr hab. Nikosa Guskosa z Instytutu Fizyki na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

Ocena przedstawienia wyników badawczych przez doktorantkę i wagi otrzymanych wyników.

Celem rozprawy było zbadanie właściwości magnetycznych spieków na bazie $n\text{FeVO}_4-(1-n)\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$, które posiadają wieloskładnikową strukturę fazową. Przy małej wartości n dominuje lionsyt a przy większej howardewansyt. Badania magnetyczne metodami rezonansu magnetycznego EPR/FMR wykazały występowanie trzech rodzajów centrów

magnetycznych, które doktorantka powiązała z obecnością odpowiednich struktur krystalograficznych. W pracy doktorskiej wykazano, że metody dyfrakcyjne na bazie XRD mogą być niewystarczające do określenia pełnej struktury fazowej badanych wanadanów i stąd praca ta jest bardzo dobrym przykładem podkreślającym wagę metod badań magnetycznych, w szczególności metody rezonansu magnetycznego, do określania struktury fazowej materiałów. Jednocześnie jest to bardzo istotne przesłanie o ogólniejszym znaczeniu wynikające z tej rozprawy doktorskiej ponieważ w wielu ośrodkach badawczych zajmujących się inżynierią materiałową nie prowadzi się badań metodą rezonansu magnetycznego.

Ważne moim zdaniem wyniki, spośród tych które wymieniła doktorantka i które odnoszą się do właściwości magnetycznych kompozytów we wszystkich badanych próbkach to:

- (1) wykazanie przy pomocy technik pomiarowych rezonansu magnetycznego możliwości pojawiania się pewnej ilości faz magnetycznych,
- (2) wykazanie obecności silnego oddziaływania antyferromagnetycznego dla materiałów z małą wartością n . Jednocześnie dla badanych materiałów z dużą wartością n to oddziaływanie było słabsze lub nie obserwowano sygnału EPR,
- (3) Badane materiały spełniają prawo Curie-Weissa dla wysokich temperatur,
- (4) We wszystkich badanych próbkach zaobserwowano histerezę magnetyczną,

Przedstawiona praca doktorska jest systematycznym zapisem wyników bardzo wielu pomiarów i ich dyskusją. Kompletność tych wyników powoduje, że można potraktować je jako swojego rodzaju zapis encyklopedyczny pozwalający na uchwycenie trendów we właściwościach spieków wanadowych np. względem zależności temperaturowej czy od indeksu n .

Wstęp.

Wstęp jest uzasadnieniem wyboru tematyki badawczej, podsumowuje obecny stan wiedzy nt wanadanów, zawarte są cele rozprawy doktorskiej.

PYTANIE 1: *W pierwszym akapicie w zdaniu „Temperaturowa zależność widm rezonansowych ... temperatury -55K” jaka powinna być właściwa temperatura?*

I. Część literaturowa.

Tą część rozprawy stanowią dwa rozdziały 1. Struktury krystaliczne Howardewansytu i Lionsytu i 2. Właściwości magnetyczne związków $M_3Fe_4V_6O_{24}$.

W **rozdziale 1.** dokonany został bardzo przystępnie przegląd literaturowy dotyczący struktur krystalograficznych wanadanów. Daje on obraz tych materiałów z punktu widzenia dyfrakcji rentgenowskiej i dyfrakcji neutronowej, są podane parametry komórek elementarnych co pozwala na późniejszą interpretację wyników badań właściwości magnetycznych tych materiałów.

UWAGA 1: *Rysunki 1.1-1.6, 1.8, 1.9 powinny posiadać informację o ich przygotowaniu lub odnośniki literaturowe w przypadku wersji opublikowanych.*

Rozdział 2. to przykładowe zestawienia wyników pomiarów magnetycznych dla związków $M_3Fe_4V_6O_{24}$. Dla mnie najbardziej interesujący jest wynik na rys. 2.4 pokazujący temperaturową zależność widma EPR/właściwości magnetycznych dla tych związków i bogactwo ich struktury magnetycznej. Wynik ten pokazuje jak bardzo złożone są to układy.

UWAGA 2: *Na str. 25 jest sformułowanie „negatywne temperatury Curie-Weissa”. Proponowałbym napisać ujemne zamiast negatywne.*

PYTANIE 2: *Na str. 32 i w podpisie pod rys. 2.8 podana jest częstość rezonansowa 315 GHz. Czy do tych wyników są odnośniki literaturowe?*

II. Część doświadczalna.

Rozdz. 3. Materiały i metody badawcze.

W części **3.1 Materiały badawcze** opisane zostały bardzo krótko metody wg których przygotowane zostały próbki pomiarowe reprezentujące spieki na bazie układu $FeVO_4$ - $Co_8V_2O_8$.

UWAGA 3: *Uważam że obszerny fragment z Rozdz. 4 na str 46 dotyczący przygotowania 20 badanych próbek powinien być umieszczony właśnie w tym rozdziale a Rozdz. 4 powinien dotyczyć wyłącznie otrzymanych wyników i dyskusji.*

Podane zostały przykładowe widma EPR dla części próbek i parametry EPR dla wszystkich próbek. Na uwagę zasługuje zależność temperaturowa pola rezonansowego na rys. 3.3 dla $M_3Fe_4V_6O_{24}$ – malenie wartości pola rezonansowego z temperaturą do temperatury ok. 220 K i jego wzrost powyżej tej temperatury. Wykres ten pokazuje jak bardzo skomplikowane są te układy i wykres, zgadzam się z interpretacją doktorantki, jest prawdopodobnie odzwierciedleniem konkurencji różnych procesów magnetycznych. Na pewno warto byłoby zbadać ten efekt również teoretycznie.

W kolejnym **rozdz. 3.2 Metody badawcze** przedstawiona została metoda EPR i metoda SQUID. Rozdziały napisane są przystępnie.

Najważniejszym rozdziałem w pracy jest **rozdz. 4. Omówienie wyników**. Rozdział ten ma podrozdziały **4.1 Widma EPR/FMR** i **4.2 Magnetyzacja DC**. W pierwszym z nich przedstawiono widma EPR/FMR, pole rezonansowe, i szerokość linii sygnału dla badanych kompozytów. Poszczególne przypadki zostały starannie przedyskutowane – nie mam zastrzeżeń do dyskusji. Niewątpliwie 141 rysunków w tym podrozdziale jest szczegółową dokumentacją wykonanych pomiarów. Mają one duże znaczenie poznawcze dla badanych materiałów.

UWAGA 4: *Może lepiej byłoby większość tych rysunków przenieść do Dodatku na końcu pracy?*

Podrozdział 4.2 Magnetyzacja DC zawiera 171 rysunków, w tym dotyczące podatności magnetycznej DC, pomiarów ZFC i FC i pomiarów magnetyzacji.

Nie mam zastrzeżeń do dyskusji ale znów proponowałbym postąpić jak w Uwadze 4.

Praca kończy się Podsumowaniem, Wnioskami i Bibliografią.

Podsumowując, moje uwagi mają wyłącznie charakter techniczny. Uważam że rozprawa jest bardzo wartościowa dla specjalistów w dziedzinie spieków wanadowych i ze względu na potencjalne nowe zastosowania dla tych materiałów. Praca ma charakter encyklopedyczny dla magnetycznych danych pomiarowych tych materiałów. Zgadzam się z przeprowadzoną dyskusją i wnioskami z niej wyciągniętymi.

Proszę o dopuszczenie rozprawy doktorskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Mirosław Dudek