

Prof. dr hab. Franciszek Krok
Wydział Fizyki
Politechnika Warszawska

Warszawa, 29 marca 2016

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr mgr. Igora Radelytski'ego
pt. „Anizotropia zjawiska magnetokalorycznego w kryształach”**

Recenzowana rozprawa została przygotowana przez Doktoranta w Oddziale Fizyki Magnetyzmu Instytutu Fizyki PAN w Warszawie pod opieką naukową promotora: prof. dr hab. Henryka Szymczaka i promotora pomocniczego: dr Hanny Dąbkowskiej.

Tematyka podjęta w rozprawie jest bardzo aktualna, gdyż dotyczy zjawiska, które w niedalekiej przyszłości może być wykorzystane do masowej produkcji magnetokalorycznych kompaktowych urządzeń chłodniczych i klimatyzacyjnych. Podstawowymi zaletami tych urządzeń, w porównaniu z tradycyjnymi chłodziarkami mają być: wyższa sprawność, prostsza budowa i brak emisji substancji szkodliwych dla środowiska. Mogą one także zastępować, dzięki możliwości miniaturyzacji, specjalistyczne niskotemperaturowe urządzenia chłodzące służące do badań naukowych. Aby do tych masowych zastosowań doszło, należy zsyntetyzować odpowiednie materiały, zoptymalizować je pod kątem maksymalizacji efektu magnetokalorycznego, a przede wszystkim wszechstronnie poznać samo zjawisko magnetokaloryczne. Rozprawa dotyczy właśnie badań samego zjawiska, a konkretnie zagadnienia anizotropii efektów magnetokalorycznych w wybranych materiałach krystalicznych. Tytuł rozprawy wiernie oddaje jej zawartość.

Rozprawa liczy 107 stron. Jest podzielona na 5 ponumerowanych rozdziałów. Zawiera także streszczenie w języku angielskim oraz podsumowanie. Bibliografia liczy 80 pozycji, w tym jedną współautorstwa Doktoranta (poz. [7]).

Rozdział 1 jest poświęcony sformułowaniu celu pracy oraz autorskiemu przeglądowi aktualnej literatury dotyczącej zjawiska magnetokalorycznego i jego związków z innymi właściwościami magnetycznymi. Zasadniczym celem pracy jest „...poznanie mechanizmów odpowiedzialnych za rotacyjny efekt magnetokaloryczny...”. Innym celem jest także „...zaobserwowanie przejść metamagnetycznych w monokryształach a zwłaszcza ich anizotropii i poznanie ich natury...”.

Ta część pracy jest napisana jasno, przejrzysto i tworzy logiczny ciąg. Po jej lekturze można zorientować się, jakie zagadnienia będą rozwijane w dalszej części rozprawy.

W rozdziale 2 zawarto syntetyczne podstawy teoretyczne zjawiska magnetokalorycznego oraz te elementy teorii, które będą potrzebne w częściach rozprawy prezentujących wyniki własne Doktoranta. Także w tym rozdziale omawiane zagadnienia są przedstawione w jasny i oszczędny sposób.

Rozdział 3 przedstawia aparaturę używaną w badaniach. W tym miejscu należy podkreślić, że Doktorant użył szeregu standardowych i mniej standardowych metod badawczych: magnetometrię (wykorzystującą bardzo czułą i precyzyjną metodę opartą na elementach SQUID), dyfraktometrię rentgenowską (XRD) z użyciem dwóch stanowisk: standardowego dyfraktometru proszkowego z anodą miedziową i specjalizowanego dyfraktometru z anodą srebrową. Do pomiaru właściwości magnetycznych wykorzystano także spektrometr elektronowego rezonansu magnetycznego. Efekt magnetokaloryczny badano bezpośrednio za pomocą wyspecjalizowanego urządzenia w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Ponadto przeprowadzono obserwacje mikroskopowe na poziomie nanoskopowym oraz analizę pierwiastkową za pomocą Transmisyjnego Mikroskopu Elektronowego. Pomiary ciepła właściwego wykonano przy użyciu unikatowej aparatury PPMS (Physical Property Measurement System) firmy Quantum Design. Ta lista użytych technik eksperymentalnych, a także fakt, że szereg pomiarów wykonywano w zakresach temperatur, wymagających dużych zdolności i doświadczenia eksperymentalnego świadczy o wysokim poziomie części eksperymentalnej rozprawy i umiejętnościach doświadczalnych Doktoranta.

Rozdziały 4 i 5 to najważniejsza część pracy, gdyż zawierają wyniki własne Doktoranta. W rozdziale 4 przedstawiono wyniki badań właściwości strukturalnych, magnetycznych i magnetokalorycznych kryształów LuCoGaO_4 i YbCoGaO_4 , a w rozdziale 5 badania tych samych właściwości kryształu Fe_7Se_8 . Podział prezentacji wyników własnych na dwa rozdziały został przez Doktoranta uzasadniony nieco różną charakterystyką powyższych grup materiałów: charakterystyczne temperatury (Curie lub zamarzania) kobaltytów LuCoGaO_4 i YbCoGaO_4 nie wykazują anizotropowości, podczas gdy w przypadku Fe_7Se_8 są one wyraźnie anizotropowe.

Wyniki przedstawione w rozdziale 4 dotyczą stosunkowo rzadko badanych kobaltytów ziem rzadkich, które należą do grupy szkieł spinowych, charakteryzujących się nieporządkiem strukturalnym lub chemicznym oraz, zazwyczaj występowaniem zjawisk tzw. frustracji strukturalnej i geometrycznej. Badania przeprowadzono na monokryształach LuCoGaO_4 i YbCoGaO_4 . Użycie monokryształów i prowadzenie badań w szerokim zakresie temperatur, a także przy użyciu wielu uzupełniających się metod badawczych dało możliwość stwierdzenia m.in. występowania efektów anizotropowych w tych materiałach i wykazanie ich wpływu na

właściwości magnetokaloryczne. Badania strukturalne wykonano za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej, a udokładnienie struktury przeprowadzono metodą Rietvelda. Jednym z ważnych celów tego wycinka badań było próba rozstrzygnięcia, czy w badanych kryształach występują efekty typowe dla szkieł spinowych, takie jak istnienie nieporządku strukturalnego, czy może przeciwnie, występuje w nich jakaś nadstruktura magnetyczna. W wyniku analizy serii otrzymanych dyfraktogramów bardzo dokładnie wyznaczono parametry struktur obu monokryształów oraz wykazano, że atomy kobaltu i galu zajmują w sposób przypadkowy te same położenia. Nie stwierdzono istnienia nadstruktury magnetycznej. Te cechy pozwoliły wyciągnąć wnioski, że w badanych strukturach możliwa jest zarówno frustracja strukturalna jak i geometryczna spinów Co, typowa dla szkieł spinowych.

Uznając wysoką jakość przeprowadzonych i przeanalizowanych badań strukturalnych można byłoby zasugerować przeprowadzenie badań strukturalnych na monokryształach, które przecież były dostępne (w pracy badano sproszkowane monokryształy). Warto byłoby też uzupełnić badania strukturalne o neutronografię, która jest bardziej czuła na obecność defektów oraz na ewentualne nadstruktury magnetyczne.

Obserwacje TEM pozwoliły, w przypadku próbki YbCoGaO_4 , zobaczyć kolumny poszczególnych pierwiastków Yb, Co, Ga i O z rozdzielczością atomową (Fig. 4.3.3.). W związku z tym spektakularnym obrazem i przedstawionymi następnie wynikami analizy EDS, nasuwa się pytanie, czy został on uzyskany w trybie wysokorozdzielczym (HR-TEM) mikroskopu (jak jest w podpisie) czy raczej w trybie Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM), z którym zazwyczaj powiązany jest spektroskopia EDS. Obrazy mikroskopowe nie wskazują na istnienie uporządkowania jonów Co i Ga, ale też go nie wykluczają.

Wyniki badań statycznych właściwości magnetycznych stanowią obszerną część rozdziału 4. Zmierzone zależności podatności magnetycznej badanych monokryształów w funkcji temperatury oraz zależności magnetyzacji w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego wzdłuż różnych kierunków krystalograficznych (równoległe lub prostopadle do osi c). Uzyskane wyniki poddano głębokiej analizie, bazującej na modelach Heisenberga i Isinga.

Cennym wkładem Doktoranta w poznanie badanych materiałów są zmiennoprądowe badania właściwości magnetycznych, gdyż mogą one rozstrzygnąć definitywnie, czy mamy do czynienia z fazą szkła spinowego, czy fazą superparamagnetyczną czy może z typową strukturą domenową. Obserwacja zależności składowej rzeczywistej podatności magnetycznej

w funkcji temperatury i częstości pozwoliły wyciągnąć wiarygodny i ważny wniosek, że oba badane związki mają charakter szkieł spinowych.

Częścią bezpośrednio związaną z tematyką zawartą w tytule pracy jest podrozdział 4.7, w którym na podstawie pomiarów namagnesowania wyznaczono parametry efektu magnetokalorycznego. W następnym podrozdziale (4.8) parametry tego efektu obliczono na podstawie pomiarów ciepła właściwego, a w kolejnym (4.9) przeanalizowano wpływ efektu Schottky'ego na ciepło właściwe.

Rozdział 5 przedstawia wyniki badań własnych, podobnych jak w Rozdz. 4, ale dotyczących monokryształów Fe_7Se_8 . Rozdział ten rozpoczyna się od przeglądu dotychczasowej wiedzy na temat właściwości magnetycznych tego typu związków. Badania strukturalne przeprowadzono w tym przypadku w szerokim zakresie temperatury i bardzo szczegółowo przeanalizowano dyfraktogramy, korzystając z metody Rietvelda. Dzięki temu wyznaczono zależności temperaturowe parametrów sieciowych, a także zaproponowano model struktury krystalicznej (Rys. 5.2.4). Badania statycznych właściwości magnetycznych w funkcji temperatury wykazały istnienie skokowej zmiany magnetyzacji w pobliżu $T=125$ K (Rys. 5.3.1. i 5.3.2). Doktorant powiązał je z przejściami I rodzaju, między fazami „ferrimagnetyczną” a „fazą paramagnetyczną”. Badania rezonansu ferromagnetycznego (FMR) w funkcji temperatury i polu magnetycznym przyłożonym bądź wzdłuż osi łatwego namagnesowania bądź prostopadle do niej pozwoliły ustalić istnienie 2 modów rezonansowych przy polu H równoległym do osi c i tylko jednego dla pola prostopadłego do osi c kryształu. To tylko kilka z wielu wartych odnotowania wyników przedstawionych w tym rozdziale.

Za najważniejsze wyniki badań i analiz zawartych w rozprawie uważam:

- stwierdzenie występowania w kryształach LuCoGaO_4 i YbCoGaO_4 zjawisk magnetokalorycznych różnego typu: rotacyjnego, normalnego i odwrotnego oraz wywołanego efektem Schottky'ego
- wykazanie, że rotacyjny efekt magnetokaloryczny jest związany z anizotropią badanych kryształów o charakterze szkieł spinowych i że jest on najsilniejszy w przypadku Isingowskiego charakteru magnetyzmu.
- stwierdzenie, za pomocą kilku niezależnych metod, występowania w kryształach Fe_7Se_8 trzech przejść fazowych: dwóch przejść I rodzaju, powiązanych z reorientacją spinów oraz przejścia II rodzaju w temperaturze Néela

- wielowątkową analizę efektu magnetokalorycznego związanego z powyższymi przejściami fazowymi.
- wykazanie, a w zasadzie potwierdzenie, istnienia tzw. zjawisk metamagnetycznych przejawiających się m.in. w nietypowej zależności magnetyzacji od przyłożonego pola magnetycznego w szerokim zakresie temperatur
- obliczenie efektu magnetokalorycznego za pomocą szeregu metod, w tym m.in. z wykorzystaniem metod podstawowej termodynamiki fenomenologicznej (pojęcia entropii, równanie Clausiusa-Clapeyrona czy relacje Maxwella)
- zaproponowanie fenomenologicznego ilościowego modelu rotacyjnego efektu magnetokalorycznego i wykazanie roli anizotropii magnetokrystalicznej w tym zjawisku.

Ta lista szczegółowych osiągnięć pozwala mi z pełnym przekonaniem stwierdzić, że Doktorant w pełni zrealizował cel sformułowany na początku rozprawy

Rozprawa doktorska mgr. Igora Radelytskyi'ego zawiera wiele wiarygodnych wyników komplementarnych badań odnoszących się do struktury, właściwości magnetycznych i termodynamicznych badanych materiałów magnetokalorycznych. Doktorant potrafił te wszystkie dane ułożyć w logiczny ciąg, poddać wszystkie wyniki skrupulatnej analizie. Potrafił też sformułować szczegółowe wnioski i uzasadnić je w przekonujący sposób, opierając się zarówno na badaniach własnych jak i doniesieniach literaturowych. Praca jest napisana w logiczny, przejrzysty sposób, zawiera odpowiednio wyważone proporcje informacji literaturowych i wyników własnych.

Przy okazji chciałbym się dowiedzieć, z jakiego powodu w rozprawie cytowana jest tylko jedna publikacja Doktoranta (poz. [7]), mimo że jest on (wg. spisu dorobku publikacyjnego: str. 108) współautorem 8 artykułów z czasopism filadelfijskich, w tym w 3 artykułach jest pierwszym autorem).

Jeśli chodzi o niedociągnięcia, na które natrafiłem podczas studiowania tej rozprawy, to jest ich niewiele. Oprócz kilku niejasności, na które wskazałem przy omawianiu rozdziałów zawierających wyniki własne mgr. Radelytskyi'ego, wymienię jeszcze następujące:

- brak odniesienia literaturowego, jeśli chodzi o struktury krystaliczne na Rys. 4.2.2. i Rys. 4.3.2. (czy był to model autorski?, przygotowany z jakiejś bazy danych? za pomocą pakietu komputerowego?) Nie mam też pewności, czy na obu rysunkach jest ta sama struktura, tylko nieco inaczej przedstawiona.

- brak informacji, skąd pochodziły monokryształy LuCoGaO_4 i YbCoGaO_4 (w przypadku kryształów Fe_7Se_8 podano, że zostały otrzymane w IF PAN).

- Doktorant pisze o możliwości praktycznego wykorzystania rotacyjnego zjawiska magnetokalorycznego. W tej sytuacji dziwi, że nie przeprowadził badań zachowania się układu po wykonaniu kilku cykli rotacyjnych.

Te drobne mankamenty w żaden sposób nie wpływają na moją bardzo wysoką ocenę ogólną pracy.

W konkluzji stwierdzam, że Doktorant osiągnął postawiony cel, otrzymał nowe i oryginalne rezultaty badań oraz zastosował poprawną ich interpretację. Uważam zatem, że rozprawa doktorska mgr Igora Radelytski'ego spełnia wszystkie warunki stawiane rozprawom doktorskim i wnioskuję o jej dopuszczenie do publicznej obrony.

