



Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk

Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

tel. 61 8695 231, kom. 604 755 712

www.ifmpan.poznan.pl

idzi@ifmpan.poznan.pl

Prof. dr hab. Bogdan Idzikowski

Poznań, dnia 19.09.2023 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr. Yaroslava Konopelnyka

**pod tytułem „WPLYW CIŚNIENIA HYDROSTATYCZNEGO I CHEMICZNEGO
ORAZ POLA MAGNETYCZNEGO NA ZJAWISKA KALORYCZNE
W CZYSTYCH I DOMIESZKOWANYCH MONOKRYSTAŁACH Fe_7Se_8 ”**

powstałej w Oddziale Fizyki Magnetyzmu Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk pod opieką doświadczonego Promotora prof. dr. hab. Henryka Szymczaka.

Tematyka recenzowanej pracy doktorskiej poświęcona jest badaniom właściwości magnetycznych, w szczególności efektów magnetokalorycznego i barokalorycznego w czystych i domieszkowanych nikiem lub kobaltem monokryształach Fe_7Se_8 . Są to zjawiska polegające na zmianie energii wewnętrznej materiału poddanego działaniu zewnętrznego czynnika (pola magnetycznego, ciśnienia, a w przypadku efektów elektrokalorycznego lub elastokalorycznego, odpowiednio zewnętrznego pola elektrycznego lub naprężenia mechanicznego).

Zainteresowanie tego typu badaniami wiąże się z poszukiwaniem nowych, oszczędnych rozwiązań w technologiach chłodniczych. I tak np. lodówki pracujące z wykorzystaniem chłodzenia magnetycznego są o 30-40% bardziej wydajne od istniejących chłodziarek sprężarkowych, co oszczędza do około 5% całkowitego zużycia energii elektrycznej w skali globalnej.

Dysertacja doktorska mgr. Yaroslava Konopelnyka jest „zszywką” prac powstałych w latach 2021-2022 i opublikowanych w bardzo dobrych, specjalistycznych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym.

Składają się na nią trzy wieloautorskie artykuły:

1. **Y. Konopelnyk**, I. Radelytskyi, P. Iwanowski, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, R. Diduszko, J. Fink Finowicki, H. Szymczak, and R. Puźniak, *Combined pressure and magnetic-field induced caloric effects in Fe_7Se_8 single crystals*, *J. Magn. Magn. Mater.* **543** (2022) 168626

2. **Y. Konopelnyk**, P. Iwanowski, R. Diduszko, T. Zajarniuk, J. Fink Finowicki, I. Radelytskyi, A. Szewczyk, H. Szymczak, M. Pękała and R. Puźniak, *Combined pressure and magnetic field induced caloric effects in Fe₇Se₈ single crystals doped with Ni and Co ions*, J. Appl. Phys. **132** 173904
3. **Y. Konopelnyk**, R. Żuberek, A. Nabałek, H. Szymczak, R. Puźniak, *Correlation between linear magnetostriction and magnetocaloric effect in the Fe₇Se₈ single crystals*, Mater. Res. Express **9** (2022) 106102

Jeden z artykułów współautorstwa m.in. Promotora i Doktoranta z roku 2018 (*J. Appl. Phys.* **124** (2018) 143902) bezpośrednio dotyczy tematyki doktoratu, ale nie został włączony do dysertacji. Praca ta jest często cytowana w opracowaniu Doktoranta z numerem [79], a rezultaty w niej zawarte stanowią bazę do przeprowadzonych badań i były ich inspiracją.

Mgr Yaroslav Konopelnyka określa swój wkład do badań na 80% i nie różnicuje go w odniesieniu do poszczególnych artykułów. Natomiast współautorzy w przedstawionych oświadczeniach nie oceniają procentowo swojego udziału w powstawaniu artykułów. Np. dr Tatiana Zajarniuk złożyła oświadczenie (strona 60), że wykonała pomiary ciepła właściwego materiału i współredagowała odpowiedni fragment manuskryptu. Natomiast Doktorant na stronie 16 stwierdził, że te badania zostały wykonane pod kierunkiem dr Zajarniuk. Do wytworzenia próbek stosowano technologię opracowaną przez doktorów Iwanowskiego i Gawryluka (konieczna była modyfikacja metody Bridgmana). Oni zsyntetyzowali wszystkie próbki do badań. Pomiary namagnesowania w funkcji pola magnetycznego wykonał na Uniwersytecie Warszawskim dr Marek Pękała. Rysunek 2.3 ze str. 15 przedstawia zdjęcie monokryształu przyklejonego do pręta kwarcowego (nie ma odnośnika w tekście do tego rysunku, ale domyślam się, że w ten sposób była mocowana próbka w wadze Faradaya). Na rysunku nie widać jakie są wymiary próbki i jak jest ona zorientowana krystalograficznie.

Nie wszyscy współautorzy złożyli oświadczenia, a oświadczenie m.in. Promotora, że jego wkład „był niewielki i ograniczał się do dyskusji wyników”, jest rozbieżne z treścią przytoczoną na stronie 81 o wkładzie współautorów (Autor Contributions) - H. Szymczak: Conceptualization (lead); Formal analysis (equal); Supervision (lead); Validation (equal); Writing – original draft (equal); Writing – review & editing (lead). Moim zdaniem w *J. Appl. Phys.* słusznie widnieje, że Promotor po prostu solidnie wypełniał swoje obowiązki. Nie umniejsza to znaczącego wkładu Doktoranta w powstawanie tych publikacji, jest on bowiem pierwszym i korespondującym autorem we wszystkich publikacjach.

Pierwsza praca dysertacji opublikowana w J. Magn. Magn. Mater. **543** (2022) 168626 liczy 11 stron. Ukazała się online 7 października 2021 roku. Zawiera rezultaty dotyczące właściwości magnetycznych oraz efektów kalorycznych w Fe_7Se_8 indukowanych ciśnieniem hydrostatycznym.

Związek Fe_7Se_8 jest ferrimagnetykiem, w którym nawet słabe pole magnetyczne może indukować namagnesowanie wypadkowe. Z analizy przebiegów krzywych $M(T)$ wynika, że magnetyczne przejścia fazowe w tym związku są pierwszego rzędu, choć w niektórych przypadkach obserwuje się również przejścia rzędu drugiego. Wykazano w tej pracy, że zarówno temperatura reorientacji spinów T_{SRT} , jak również namagnesowanie mają tendencję do zmniejszania się pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego. Ciśnienie hydrostatyczne generuje przejście metamagnetyczne, którego temperatura jest zależna od kierunku zewnętrznego pola magnetycznego względem osi c . Natomiast przesunięcie temperatury magnetycznej przemiany fazowej i T_{SRT} pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego (lub pola magnetycznego) jest związane ze zmianami stałych sieci krystalicznej i stałej anizotropii. Interpretację tych zmian oparto na modelu jednojonowym.

Druga praca dysertacji doktorskiej została opublikowana w J. Appl. Phys. **132** 173904, liczy 16 stron i jest najobszerniejszym opracowaniem przedstawionego cyklu. Ukazała się 3 listopada 2022 roku. Opisuje ona efekty kaloryczne wywołane ciśnieniem i polem magnetycznym w monokryształach Fe_7Se_8 domieszkowanych jonami Ni i Co.

Badania w niej przedstawione dowodzą istnienia silnych korelacji rosnącego stężenia Ni i Co w monokryształach Fe_7Se_8 (ciśnienie chemiczne) z zewnętrznym ciśnieniem hydrostatycznym i temperaturą reorientacji spinów T_{SRT} . Czynniki te powodują monotoniczne zmniejszenie się wartości stałych sieci, namagnesowania jak również T_{SRT} . Zaobserwowano też wywołane zewnętrznym polem magnetycznym przesunięcie temperatury przejścia magnetycznego związanego z metamagnetyzmem próbki. Zmiany entropii ΔS_m obliczano z krzywych izotermicznego magnesowania w pobliżu T_{SRT} (dla zakresu temperatur od 10 do 210 K) i zakresu bliskiego T_N (przedział temperatur od 345 do 380 K). W monokryształach Fe_7Se_8 domieszkowanych nikiem i kobaltem w zewnętrznym polu magnetycznym zaobserwowano normalny i odwrotny efekt magnetokaloryczny. Wyniki potwierdziły jednoznaczne korelacje dotyczące wpływu ciśnienia hydrostatycznego i chemicznego. Wykazano różnice w wartościach pojemności cieplnej, namagnesowaniu i efekcie magnetokalorycznym przy wymianie żelaza na nikiel lub kobalt. Temperatura reorientacji spinów jest nieznacznie prze-

sunięta w stronę wyższych wartości w przypadku częściowego (do $x \leq 0,09$) zastępowania żelaza kobaltem. I tak w związku $(\text{Fe}_{0,91}\text{Co}_{0,09})_7\text{Se}_8$ temperatura reorientacji spinów wzrasta do około 133 K, czyli jest 10 K wyższa niż dla bazowego monokryształu Fe_7Se_8 .

Trzecia praca cyklu opublikowana w Mater. Res. Express **9** (2022) 106102 jest najkrótsza (7 stron), zawiera jednak bardzo ważne dane stanowiące istotne osiągnięcie doktoratu. Ukazała się ona 19 października 2022 roku. Dotyczy korelacji między liniową magnetostrykcją i efektem magnetokalorycznym badanych monokryształów.

Opisano w niej zależności współczynników magnetostrykcji podłużnej i poprzecznej monokryształów Fe_7Se_8 od temperatury i porównano je z danymi efektu magnetokalorycznego, potwierdzając w ten sposób istnienie przejścia fazowego pierwszego rodzaju w $T=125$ K, uzyskany z pomiarów namagnesowania. Natomiast przejście metamagnetyczne przesuwają się w kierunku wyższych temperatur w przypadku pola magnetycznego skierowanego wzdłuż osi c , a w kierunku niskich temperatur, jeśli wektor pola magnetycznego znajduje się w płaszczyźnie c . Potwierdzono istnienie zarówno normalnego efektu magnetokalorycznego powyżej T_{SRT} , jak i odwrotnego poniżej T_{SRT} w polach magnetycznych skierowanych równoległe i prostopadle do osi c , co było obserwowane już wcześniej dla innych układów. Zarejestrowano wzmocniony efekt magnetostrykcyjny w pobliżu temperatury przejścia fazowego. Tak więc przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego prowadzi do wartości ujemnych magnetostrykcji w zakresie temperatur poniżej temperatury tego przejścia fazowego oraz do dodatniej magnetostrykcji w zakresie temperatur powyżej T_{SRT} . Zależność liniowej magnetostrykcji $\Delta\epsilon$ od temperatury i pola magnetycznego koreluje bardzo dobrze z zależnością maksymalnego efektu magnetokalorycznego dla różnych pól i skaluje się prostą zależnością $\Delta S_m \sim \Delta\epsilon$ przy użyciu współczynnika proporcjonalności α (J/kg K), który jest niezależny od temperatury i pola magnetycznego.

Ta korelacja wskazuje, że mechanizm determinujący zarówno efekt magnetostrykcji, jak i efekt magnetokaloryczny w przypadku Fe_7Se_8 ma podobne pochodzenie (jest związany z anizotropią magnetokrystaliczną), a proporcjonalność ΔS_m i $\Delta\epsilon$ obserwowana dla różnych materiałów ma charakter uniwersalny. Tak więc pomiary magnetostrykcji mogą być stosowane jako metoda pośrednia do wyznaczania zmian entropii magnetycznej w monokryształach Fe_7Se_8 podstawianych metalami przejściowymi (i nie tylko).

Podsumowanie

Głównym celem prowadzonych badań było określenie wpływu zastępowania żelaza niklem i kobaltem w monokryształach na bazie Fe_7Se_8 na właściwości strukturalne, magnetyczne, ciepło właściwe i magnetostrykcję oraz własności magnetokaloryczne. Koncentracja domieszek zmieniała się do 21%. Badania przeprowadzono na wytworzonych zmodyfikowaną metodą Bridgmana monokryształach o składach Fe_7Se_8 , $(\text{Fe}_{0,987}\text{Ni}_{0,013})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,955}\text{Ni}_{0,045})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,915}\text{Ni}_{0,085})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,89}\text{Ni}_{0,11})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,79}\text{Ni}_{0,21})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,975}\text{Co}_{0,025})_7\text{Se}_8$, $(\text{Fe}_{0,951}\text{Co}_{0,049})_7\text{Se}_8$ i $(\text{Fe}_{0,91}\text{Co}_{0,09})_7\text{Se}_8$. Monokryształy domieszkowane wykazują strukturę heksagonalną typu NiAs. Pomiary wykonano w polach magnetycznych o natężeniach do 10 T i w zakresie temperatur od 2 do 490 K. Z powodzeniem określono też zależność między efektem magnetokalorycznym i magnetostrykcją. Użyto komplementarnych, dobrze dobranych, metod pomiarowych i wykazano między innymi, że (i) efekt podstawiania powoduje systematyczne zmniejszanie objętości komórki elementarnej, (ii) istotnie wpływa na magnetyzm i na temperaturę porządkowania magnetycznego T_C lub T_N oraz temperaturę reorientacji spinów, (iii) zmiany stałych komórki elementarnej są skorelowane ze zmianami wartości T_{SRT} i entropii magnetycznej ΔS_m .

Dane te wskazują na uniwersalny charakter zależności między magnetostrykcją a efektem magnetokalorycznym, sygnalizowany wcześniej dla innych materiałów, a wartość magnetostrykcji można wykorzystać do przewidywania wartości ΔS_m . Wynik ten uważam za nowatorski i bardzo wartościowy. Cel naukowy został w pełni osiągnięty.

Wnioski końcowe i konkluzja

Za najważniejsze rezultaty pracy doktorskiej uważam: (i) wykazanie, że namagnesowanie i temperatura reorientacji spinów T_{SRT} zmniejszają się w wyniku działania ciśnienia hydrostatycznego i chemicznego, (ii) wykazanie wpływu koncentracji domieszek Ni lub Co w monokryształach Fe_7Se_8 (ciśnienie chemiczne) i ich wpływu, podobnie jak ciśnienia hydrostatycznego, na temperaturę reorientacji spinowej, (iii) potwierdzenie występowania korelacji między ciśnieniem hydrostatycznym i chemicznym w kryształach bazowych Fe_7Se_8 . (iv) Przeprowadzone pomiary wykazały różnicę w ciepłe właściwym, namagnesowaniu i efekcie magnetokalorycznym po zastąpieniu żelaza niklem lub kobaltem. Temperatura reorientacji spinów jest nieznacznie przesunięta w kierunku wyższych temperatur w przypadku częściowego (do $x \leq 0.09$) zastąpienia żelaza kobaltem. Np. w monokryształach $(\text{Fe}_{0,91}\text{Co}_{0,09})_7\text{Se}_8$ temperatura reorientacji spinów wzrasta do 133 K, czyli jest o około 10 K wyższa niż dla Fe_7Se_8 .

Praca napisana jest w większości (nie zawsze) klarownym językiem, przedstawiane wnioski są logicznie i dobrze udokumentowane. Autor nie ustrzegł się jednak pewnych pomyłek i nieścisłości, których nie będę wymieniał, bo nie mają znaczenia dla wartości opisanych osiągnięć. W przyszłości radzę unikać takich sformułowań jak „ziemie rzadkie” (preferuję metale/jony/pierwiastki ziem rzadkich lub po prostu lantanowce), niskie/wysokie pola magnetyczne (zdecydowanie silne/słabe), „pomiary składu chemicznego” (raczej wyznaczenie/określanie składu chemicznego, itp.).

Podsumowując stwierdzam, że rezultaty badań mgr. Yaroslava Konopelnyka przyczyniają się do zrozumienia mechanizmów fizycznych zjawisk zachodzących w badanych monokryształach. Doktorant posiadał umiejętność stosowania różnych modeli, m.in. jednojowego modelu Kamimury, dla pogłębionej interpretacji danych doświadczalnych.

Przedstawiona mi do oceny dysertacja doktorska mgr. Yaroslava Konopelnyka w pełni spełnia wymagania określone w obowiązującym „Prawie o szkolnictwie wyższym i nauce” i w pozostałych rozporządzeniach ministerialnych, dotyczących awansów naukowych.

Wnoszę zatem o kontynuację kolejnych etapów przewodu doktorskiego.

