



Tel: +48 85 738 7229
physics.uwb.edu.pl/zfmag

Prof. dr hab. Andrzej Maziewski

Katedra Fizyki Magnetyków
Wydział Fizyki
Uniwersytet w Białymstoku
ul. Konstantego Ciołkowskiego 1L
15-245 Białystok

Fax: +48 85 738 7223
E-mail: magnet@uwb.edu.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Yaroslava Konopelnyka

**WPLYW CIŚNIENIA HYDROSTATYCZNEGO I CHEMICZNEGO
ORAZ POLA MAGNETYCZNEGO NA ZJAWISKA KALORYCZNE W
CZYSTYCH I DOMIESZKOWANYCH MONOKRYSTAŁACH Fe₇Se₈**

Rozprawa doktorska została wykonana, pod kierunkiem prof. dr hab. Henryka Szymczaka, w Oddziale Fizyki Magnetyzmu, Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

Rozprawa doktorska Y. Konopelnyka oparta jest o trzy artykuły:

A1. **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 Fe₇Se₈ single crystals*, J. Magn. Mater. 543, 168626 (2022). DOI:10.1016/j.jmmm.2021.168626

A2. **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 (2022). DOI: 10.1063/5.0093024

A3. **Y. Konopelnyk**, R. Żuberek, A. Nabiałek, H. Szymczak, R. Puźniak, *Correlation between linear magnetostriction and magnetocaloric effect in the Fe₇Se₈ single crystals*, Mater. Res. Express 9, 106102 (2022). DOI:10.1088/2053-1591/ac9777

Efekty magnetokaloryczne (MCE – magnetocaloric effects) znane są od przeszło 100 lat, W.F.Giauque pokazał możliwości ich zastosowanie do uzyskiwania niskich temperatur za co został nagrodzony Nagrodą Nobla w 1949 roku. W ostatnim okresie widoczny jest ponowny wzrost zainteresowania MCE co jest związane z odkryciem gigantycznego efektu magnetokalorycznego oraz z perspektywami zastosowań MCE do chłodzenia w temperaturach pokojowych. Oczekuje się, że nowe generacje magnetycznych układów chłodzących powinny zastąpić mniej wydajne i nieekologiczne tradycyjne sprężarkowe układy gazowe. Poszukiwane są nowe materiały z MCE, budowane są modele do zrozumienia MCE. Badane ferrimagnetyczne związki metaliczne są dobrymi materiałami modelowymi z MCE.

Rozprawa ma 111 stron, można w niej wyróżnić: (I) Wstęp i motywację; (II) Metody pomiarowe; (III) Podstawy teoretyczne oraz (IV,V,VI) rozdziały z tekstami trzech artykułów A1, A2, A3 Autora poprzedzone krótkimi informacjami o wybranych wynikach z tych prac.

W rozprawie wykorzystano wiele technik eksperymentalnych. W rozdziale II opisywane są metody pomiarowe. Podane są tam, wrywkowe informacje wzięte np. z internetu, zdjęcia układów pomiarowych. Brakuje informacji bardziej szczegółowych o

próbkach – jakiej wielkości kryształy były wytworzone, ich zdjęcie, jakie próbki były wybierane (specjalnie obrabiane) do kolejnych technik pomiarowych optymalne byłyby zdjęcia próbek w tych urządzeniach – opis zdjęcia na Rys.2.3 jest mało precyzyjny. Jaka była lokalizacja próbki w urządzeniu do pomiarów magnetostrykcji? Jaka była grubość badanych, technikami magnetostrykcyjnymi, płytek: (i) 8mm jak podano w rozdziale 2.6 czy (ii) 0.75-0.93mm (czy jest to rozrzut grubości?) – informacja z rysunku 1 z pracy A3. Do jakiego urządzenia pomiarowego była wykorzystana komora ciśnieniowa easyLab Technologies Mcell 10?

Trzy artykuły A1, A2, A3, stanowiące podstawę rozprawy, są wieloautorskie powstały w wyniku współpracy 14 osób, widoczna jest w nich wiodąca rola Y. Konopelnyka w przygotowaniu tych prac: występuje w nich jako pierwszy autor i autor korespondencyjny. W załączonym oświadczeniu Y. Konopelnyk oszacował swój wkład w powstaniu każdego z tych artykułów na 80%.

Rozprawa jest ciekawym, kompleksowym rozszerzeniem badań w Fe_7Se_8 efektów magnetokalorycznych, podjętych z udziałem jej Autora, opisanych w pracy I. Radelytskyi, P. Aleshkevych, D. J. Gawryluk, M. Berkowski, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, M. Gutowska, L. Hawelek, P. Włodarczyk, J. Fink-Finowicki, R. Minikayev, R. Diduszko, Y. Konopelnyk, M. Kozłowski, R. Puźniak, and H. Szymczak, *Structural, magnetic, and magnetocaloric properties of Fe_7Se_8 single crystals*, J. Appl. Phys. 124, 143902(2018). Badania wykonano na, wytworzonych zmodyfikowaną techniką Bridgmana, monokryształach Fe_7Se_8 w których ze wzrostem temperatury T (i) parametry stałych sieci $a=b$ wzrastają a (ii) parametr c ma stałą wartość w zakresie $100 < T < 250\text{K}$ a następnie silnie maleje. Była to przesłanka oczekiwań zmian właściwości monokryształów pod wpływem ciśnienia. Próbki Fe_7Se_8 są ferrimagnetykami w niskich temperaturach z osią łatwą magnetyzacji zorientowaną wzdłuż krystalograficznej osi c, ze wzrostem temperatury obserwuje się reorientacji magnetyzacji, do łatwej płaszczyzny magnetyzacji, płaszczyzny prostopadłej do osi c (przejście typu „Spin Reorientation Transition” SRT) w temperaturze T_{SRT} z zakresu 125 – 131K. Temperatura Néela T_{N} w Fe_7Se_8 wynosi 450K. W pomiarach w polu magnetycznym obserwowano metamagnetyczne przejście fazowe oraz możliwość znacznego przesuwania T_{SRT} w zależności od orientacji pola magnetycznego względem osi c – zmniejszania lub zwiększania T_{SRT} w polu magnetycznym skierowanym odpowiednio prostopadle lub wzdłuż osi c. W rozprawie opisano wyniki badań właściwości magnetycznych, efektów magnetokalorycznego MCE i barokalorycznego (BCE) w monokryształach $\text{Fe}_{7-x}\text{A}_x\text{Se}_8$ gdzie A oznacza domieszkę Co lub Ni.

W pracy A1 przeprowadzono kompleksowe badania wpływu pola magnetycznego i ciśnienia hydrostatycznego na efekty kaloryczne w kryształach Fe_7Se_8 . Zaobserwowano bardzo silne zmniejszanie temperatury T_{SRT} pod wpływem ciśnienia (9K/kbar), można było obniżyć T_{SRT} do około 25K. Efekt ten wiązano ze zmianą, pod wpływem ciśnienia, magnetycznej anizotropii związanej z jonami Fe^{2+} i Fe^{3+} . Podobny efekt obniżania T_{SRT} uzyskiwano przykładając pole magnetyczne prostopadle do osi c kryształu. Wpływ ciśnienia na SRT był widoczny z temperaturowych pomiarów magnetyzacji ZFC i FC (odpowiednio „zero-field cooled” i „field cooled”). Autor wykonał również systematyczne izotermiczne pomiary magnetyzacji $M(B, T=\text{const}, P=\text{const})$ dla wybranych wartości ciśnienia P. Z pomiarów tych wyznaczono zależność magnetyzacji od temperatury $M(T)$. Przy małych i pośrednich wartościach pola z szybkich zmian magnetyzacji $M(T)$ wnioskowano, że przejście fazowe ma charakter pierwszego rodzaju (FOPT, „first-order phase transition”). Trudno się zgodzić z tym

wnioskiem. Można oczekiwać szybkich zmian $M(T)$ również przy SRT drugiego rodzaju poprzez występowanie fazy kątowej magnetyzacji. Ciekawa byłaby analiza, z wykorzystaniem na przykład metod magnetoptycznych, temperaturowa zmienności uporządkowania magnetycznego co pozwoliłoby na obserwacje fazy kątowej lub współistnienia faz.

Nie jest poprawne stwierdzenie w pracy A1 (występujące również w wersji polskiej na stronie 32 rozprawy) : *“At high temperatures ($T > T_{SRT}$), the studied crystals had ferrimagnetic properties with high magnetization values for a magnetic field applied along the easy c-axis and low magnetization values for a field in the easy c-plane”*. Poprawny jest opis uporządkowania magnetycznego w Fe_7Se_8 w pracy A2.

W pracy A1 sygnalizowane są wyniki analizy zmienności pola koercji w funkcji temperatury i ciśnienia. W temperaturze pokojowej koercja była niewielka a w 140K około 0.01-0.02T przy obu orientacjach przykładanego pola. W temperaturze 10K, przykładając pole prostopadłe do osi c, zaobserwowano dużą wartość pola koercji większą od 0.4T. Pole koercji malało ze wzrostem ciśnienia. W rozprawie brakuje przykładowych krzywych magnesowania zarejestrowanych w odpowiednio mniejszym zakresie pól magnetycznych (na rysunku 5 z A1 histerezy rejestrowano zmieniając pole „standardowo” w dużym zakresie pól +/- 5T). Brakuje również zależności pól koercji (w obu konfiguracjach pola) od temperatury, korelacji z T_{SRT} .

W zależności od kierunku przykładanego pola magnetycznego obserwowano ferrimagnetyczne właściwości kryształu z wysoką i niską wartością magnetyzacji (stosując konwencję high/low magnetization), „oraz indukowane polem metamagnetyczne przejście fazowe, w procesie „spin-flop”, ze stanu z niską-magnetyzacją do stanu z wysoką-magnetyzacją. Takie metamagnetyczne przejście występuje gdy energia Zeemana jest większa od energii sprzężenia wymiennego. Ze wzrostem ciśnienie obniża się temperatura przejścia fazowego SRT co związane jest z wpływem ciśnienia na magnetyczną anizotropię.

Z wyznaczonych (z pomiarów izotermicznych $M(B)$) zależności $M(T, B=const, P=const)$ wyliczono (w zakresie pola od 0 do B), korzystając z jednego z równań Maxwella, izotermiczne zmianę magnetycznej entropii $\Delta S_m(T, B)$. Z przeprowadzonych badań temperaturowych zaobserwowano szereg ciekawych właściwości MCE w pobliżu T_{SRT} : (i) powyżej T_{SRT} normalny efekt MCE ($\Delta S_m < 0$) przykładając pole wzdłuż osi c; (ii) poniżej T_{SRT} odwrotny efekt MCE ($\Delta S_m > 0$) w polu zorientowanym prostopadłe do osi c. Zwiększając ciśnienie hydrostatyczne piki entropii przesuwały się do niższych temperatur i zmieniały kształt. Zmiana kształtu wiązano z możliwością zmiany typu przejścia fazowego z pierwszego rodzaju do przejścia drugiego rodzaju. Zależność entropii od temperatury, orientacji i amplitudy pola magnetycznego oraz wartości ciśnienia hydrostatycznego dobrze opisano korzystając z jednojonowego modelu T.Kamimury (J.Phys.Soc.Jpn 43, 1594(1977)). Model ten pozwolił również na obliczenie wybranych właściwości magnetycznych w tym na odtworzenie zależności od temperatury i ciśnienia energii magnetycznej anizotropii.

W pracy A2 przeprowadzono badanie wpływu na właściwości magnetyczne i kaloryczne ciśnienia chemicznego uzyskanego poprzez częściową zamianę jonów Fe w kryształach Fe_7Se_8 jonami Ni i Co, stosowano domieszkowanie odpowiednio do 21% i 9%. Z analizy dyfrakcji rentgenowskiej kryształów $Fe_{7-x}A_xSe_8$ zaobserwowano wzrost kompresji (efekt podobny w przypadku wykorzystania jonów Ni i Co) sieci krystalicznej zwiększając

koncentrację x . Podobny wzrost kompresji uzyskiwano w Fe_7Se_8 zwiększając ciśnienie hydrostatyczne. Widoczne były znaczące różnice wpływu domieszkowania jonami Ni i Co na właściwości magnetyczne co jest związane z różnymi stanami magnetycznymi tych jonów w polu krystalicznym. Niewielki był wpływ podstawiania Co na temperaturę reorientacji T_{SRT} . W przypadku domieszkowania Ni obserwowano: (i) silne zmniejszenie T_{SRT} , około 100K (przy $x=0.09$), podobne zmniejszenie zarejestrowano przykładając do kryształu Fe_7Se_8 hydrostatyczne ciśnienie 10kbar; (ii) zmiany krzywych magnesowania podobne do zmian wywołanych ciśnieniem. Wnioskowano, że zmiany sieci krystalicznej powodowane domieszkowaniem Ni (poniżej 0.11) jest podobne jak w przypadku przykładanego ciśnienia hydrostatycznego. Większość pomiarów magnetyzacji wykonano (w zakresie temperatur 5-380K) z wykorzystaniem magnetometru SQUID, $M(T,B)$ mierzono również z pomocą wagi Faradaya (w zakresie 300-450K). Ze wzrostem temperatury obserwowano przejście od stanu ferrimagnetycznego do paramagnetycznego, wyznaczono temperaturę Néela T_N . Wzrost koncentracji x Co, Ni powodował obniżanie T_N .

Przykładając w kryształach $\text{Fe}_{7-x}\text{A}_x\text{Se}_8$ pole magnetyczne (i) wzdłuż osi c obserwowano normalny efekt MCE ($\Delta S_m < 0$), (ii) prostopadle do osi c odwrotny efekt MCE ($\Delta S_m > 0$). Widoczne są różnice wpływu podstawiania Ni i Co na MCE: (i) zakres temperatur występowania maksimum MCE był znacznie większy przy Ni co jest związane z znacznie silniejszym wpływem Ni na T_{SRT} ; (ii) różna była szybkość rozszerzania MCE w zależności od przyłożonego pola magnetycznego. MCE wyznaczono w również w okolicach temperatury Néela T_N . Domieszkowanie zmniejszało wartość maksymalną entropii.

Badanie MCE wykonano również z wykorzystaniem wyników pomiarów ciepła właściwego C wyznaczonego w zakresie temperatur 2-300K, w polu B przyłożonym wzdłuż i prostopadle do osi c , dla wybranych kryształów domieszkowanych Ni ($x=0.045$ i 0.049). Na podstawie pomiarów C wyznaczono temperaturowe zmiany entropii. Zmiany te były podobne do zmian określonych z pomiarów $M(T,B)$. Zbadano wpływ ciśnienia hydrostatycznego na właściwości magnetyczne kryształów Fe_7Se_8 podstawianych Ni ($x=0.045$) i Co ($x=0.09$). Zwiększona szybkość przesunięcia T_{SRT} w domieszkowanych kryształach w porównaniu z Fe_7Se_8 wyjaśniano zmianą magnetycznej anizotropii pod wpływem ciśnienia.

Zależność zmiany entropii od temperatury i pola magnetycznego (przykładanego wzdłuż i prostopadle do osi c) opisano jednojonowym modelem T.Kamimury. Zmiany pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego temperaturowej zależności energii anizotropii w Fe_7Se_8 były podobne do zmian tej zależności w efekcie domieszkowania Fe_7Se_8 Ni.

W pracy A3 badano próbki w postaci płytek o grubości d wyciętych prostopadle do osi c . Metodą pojemnościową, wykorzystującą ideę ultramikrometru Widdingtona, badano w szerokim zakresie temperatury (od 5K do temperatury pokojowej), zmianę grubości Δd w funkcji pola magnetycznego przykładanego wzdłuż osi c (pomiar magnetostrykcji podłużnej) lub prostopadle od osi c (konfiguracja magnetostrykcji poprzecznej). Analizowano zmienność parametru $\Delta \epsilon (= \Delta d/d)$ w funkcji temperatury i pola magnetycznego. W temperaturze pokojowej magnetostrykcja poprzeczna była większa od podłużnej: w polu 0.9 T $\Delta \epsilon \approx 8 \cdot 10^{-5}$ i $2 \cdot 10^{-5}$. Obserwowano duże zmiany ϵ w pobliżu temperatury reorientacji T_{SRT} , które są podobne do zmian magnetycznej entropii. Do opisu korelacji pomiędzy efektami magnetostrykcyjnymi i magnetokalorycznymi można powiązać $\Delta \epsilon$ i ΔS_m współczynnikiem liniowym α . W przypadku

odpowiednio dużych pól (wystarczających do nasycenia próbki) ten współczynnik nie zależy od amplitudy przykładanego pola magnetycznego. W polu 2T wyznaczono współczynnik α : (i) $\alpha_{//} \approx 1017$ (J/kg K), pole wzdłuż osi c oraz (ii) $\alpha_{\perp} \approx 1491$ (J/kg K), pole prostopadłe do osi c. Z korelacji $\Delta\epsilon \sim \Delta S_m$ można wnioskować o tym samym pochodzeniu mechanizmów (związanych z magnetyczną anizotropią) odpowiedzialnych za efekty magnetostrykcyjne i magnetokaloryczne. Relacja $\Delta\epsilon \sim \Delta S_m$ ma charakter bardziej uniwersalny.

Uwagi redakcyjne

Nie jest zasadne wielokrotne dołączanie, przy każdym artykule, tych samych oświadczeń o udziale współautorów przy powstaniu pracy np. to samo oświadczenie prof. dr hab. R. Puźniaka występuje trzykrotnie na stronach 40, 63 i 91. Siedem oświadczeń współautorów występuje w rozprawie piętnastokrotnie, brak jest jednak oświadczeń 7 współautorów: I. Radelytskiyego, D. J. Gawryluka, M. Berkowskiego, J. Fink-Finowickiego, A. Szewczyka, M. Pękali, R. Żuberka. Streszczenia prac A1, A2, A3 występują w rozprawie dwukrotnie. Stosowana w rozprawie konwencja referencji do fragmentów prac A1-A3 nie jest optymalna/precyzyjna – przykładowo na stronie 32 zamiast „Rysunek pochodzi z Artykułu 1 przedstawionego na stronie 41” precyzyjniej, krócej można byłoby napisać „rysunek 1d z Artykułu 1”.

Ocena rozprawy doktorskiej

Rozprawa zawiera (i) bardzo ciekawe wyniki kompleksowych badań ciśnienia hydrostatycznego i chemicznego na zjawiska kaloryczne, (ii) interesujące powiązanie efektów magnetostrykcyjnych i magnetokalorycznych. Autor sprawnie wykorzystał bogatą bazę aparaturową IFPAN do wytwarzania i charakteryzacji materiałów a zwłaszcza układy eksperymentalne do pomiarów w szerokim zakresie temperatur – magnetyzacji, ciepła właściwego, magnetostrykcji oraz do badań w funkcji ciśnienia hydrostatycznego. Uzyskane wyniki mogą być wykorzystane w dalszych badaniach, zrozumieniu właściwości innych materiałów magnetycznych oraz w zastosowaniach praktycznych efektów magnetokalorycznych. Czyste i domieszkowane próbki Fe_7Se_8 są bardzo dobrymi materiałami modelowymi w badaniach efektów magnetokalorycznych. Rozprawa doktorska prezentuje dobrą wiedzę Autora w zakresie fizyki oraz jego umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Po zapoznaniu się z rozprawą doktorską Yaroslava Konopelnyka stwierdzam, że spełnia ona wymagania określone w *art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r, Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* i wnioskuję o dopuszczenie Y. Konopelnyka do dalszych etapów postępowania.



Andrzej
Maziewski
2023.09.11
20:00:44
+02'00'

A. Maziewski