

**Recenzja rozprawy doktorskiej
„Anizotropia zjawiska magnetokalorycznego w kryształach”
autor: mgr Igor Radelytskyi**

Przewodnim tematem przedstawionej rozprawy doktorskiej, przygotowanej pod kierunkiem Prof. dr hab. Henryka Szymczaka w Instytucie Fizyki PAN, jest anizotropia efektu magnetokalorycznego (EM) badanego eksperymentalnie w dwóch klasach kryształów: kobaltytach LuCoGaO_4 / YbCoGaO_4 oraz ferrimagnetycznym związku metalicznym Fe_7Se_8 . Praca wpisuje się w główny światowy nurt poszukiwania nowych i konkurencyjnych materiałów magnetokalorycznych przeznaczonych dla nowej generacji magnetycznych układów chłodzących, które powinny zastąpić mniej wydajne i nieekologiczne tradycyjne gazowe układy sprężarkowe. Trafny wybór obu klas materiałów należy ocenić wysoko, ponieważ przeprowadzone systematyczne badania pozwoliły znacznie poszerzyć wiedzę o tych stosunkowo słabo poznanych materiałach. Obie klasy materiałów wykazują oryginalne właściwości magnetyczne, które są interesujące zarówno z punktu widzenia badań podstawowych jak i możliwych zastosowań praktycznych. Wykorzystanie do badań monokryształów o wysokiej jakości umożliwiło pomiar anizotropii parametrów magnetycznych, której poznanie nie jest możliwe w przypadku materiałów polikrystalicznych.

Głównym celem rozprawy jest wyjaśnienie mechanizmów kontrolujących efekt magnetokaloryczny. Oryginalność rozprawy polega na tym, że wykracza ona poza standardowy schemat badania normalnego EM w pobliżu temperatury Curie, który pomija bardziej subtelne aspekty zagadnienia, a jest nagminnie stosowany w corocznie rosnącej liczbie typowych prac dotyczących EM. Elementami wykraczającymi poza schemat są m.in. : analiza anizotropowych wkładów do EM, analiza odwrotnego EM, rozpatrzenie specyfiki rotacyjnego EM oraz obserwacja składowej EM związanej z efektem Schottkego.

Wstępny rozdział przystępnie przedstawia historyczne drogi rozwoju oraz aktualny stan badań EM. Obok termodynamiki EM przypomniane zostają wskazówki ułatwiające poszukiwanie nowych materiałów wykazujących silny EM, które mogą znaleźć zastosowania w technologii chłodnictwa, w terapii medycznej lub do wytwarzania energii elektrycznej. Należy zwrócić uwagę, że obok standardowego efektu magnetokalorycznego indukowanego

przez zmianę natężenia pola magnetycznego wyróżnia się rotacyjny efekt magnetokaloryczny, w którym zmiana entropii związana jest z reorientacją spinów, zachodząca, gdy zmienia się kierunku pola magnetycznego o stałym natężeniu. W dostępnej literaturze można znaleźć zaledwie kilka publikacji na temat rotacyjnego efektu magnetokalorycznego. Zatem przedstawioną rozprawę trzeba uznać za pionierską w tej dziedzinie.

Prawdziwy podziw budzi szereg zaawansowanych metod eksperymentalnych opanowanych, skutecznie zastosowanych i w pełni wykorzystanych do komplementarnej i precyzyjnej charakteryzacji badanych kryształów. Lektura rozprawy potwierdza, że autor opanował zaawansowany aparat techniczny i wykazał się dużą dojrzałością badawczą. Strukturalne badania przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej i wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej potwierdziły wysoką jakość kryształów obu badanych klas. Badania magnetyczne w szerokim zakresie pól magnetycznych i temperatury wykonano przy użyciu magnetometru SQUID-owego i spektrometru rezonansu magnetycznego. Do części pomiarów magnetokalorycznych wykorzystano oryginalny układ do bezpośrednich badań EM oraz układ do pomiaru ciepła właściwego. Na uznanie zasługują także rzetelne oszacowania dokładności zgromadzonych wyników doświadczalnych.

Wybrane do badań kryształy kobaltytów LuCoGaO_4 / YbCoGaO_4 należą do stosunkowo nielicznej unikalnej klasy materiałów tlenkowych o strukturze krystalicznej, które posiadają właściwości szkła spinowego. Krystaliczna struktura odróżnia je od znacznie liczniejszej grupy metalicznych szkieł spinowych o strukturze amorficznej. Statyczne badania magnetyczne ujawniły znaczną anizotropię magnetyczną obu kryształów. Pomiar podatności magnetycznej w szerokim zakresie zmiennych pól magnetycznych potwierdziły istnienie fazy szkła spinowego. Przy pomocy pomiarów w silnych polach magnetycznych skierowanych wzdłuż i prostopadle do osi c stwierdzono silną anizotropię efektu magnetokalorycznego w YbCoGaO_4 związaną z silnym oddziaływaniem ferromagnetycznym między jonami Yb - Co.

Zgromadzone wyniki strukturalnych i magnetycznych badań kryształów LuCoGaO_4 / YbCoGaO_4 oraz ich fachowa i skrupulatna analiza porównawcza doprowadziły Autora do wartościowych wniosków. Przede wszystkim w badanych szkiełach spinowych dokonano precyzyjnego rozróżnienia efektu magnetokalorycznego: normalnego, odwrotnego, rotacyjnego i wywołanego zjawiskiem Schottky'ego. Już samo rozseparowanie i identyfikacja rodzajów efektów magnetokalorycznych świadczy o skrupulatności dokonanej analizy. **Obserwacja niskotemperaturowego efektu magnetokalorycznego wywołanego zjawiskiem Schottky'ego jest pierwszym doświadczalnym potwierdzeniem w literaturze**

światowej. **I uważam ją za najważniejsze osiągnięcie rozprawy.** Muszę też dodać, że zastosowana prosta analiza anomalii Schottky'ego w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego umożliwiła obliczenie energii rozszczepienia najniższego dubletu Kramersa jonu Yb^{3+} , która okazała się zgodna z danymi literaturowymi.

Druga część rozprawy jest poświęcona stosunkowo słabo poznanym kryształom Fe_7Se_8 . Ich badania zostały podjęte w odpowiedzi na doniesienie o kilkusetstopniowej anizotropii temperatury Curie sugerowanej w jednej z wcześniejszych i nielicznych publikacji dotyczących tego materiału. Przeprowadzone kompleksowe badania magnetyczne kryształów Fe_7Se_8 ujawniają trzy przejścia fazowe, ale nie potwierdzają spodziewanej kilkusetstopniowej anizotropii temperatury Curie.

Statyczne pomiary magnetyczne ujawniają przejście ferri-/paramagnetyk w 455 K oraz następujące w temperaturze 125 K metamagnetyczne przeorientowanie spinów od łatwej osi c do łatwej płaszczyzny c. Ich dopełnieniem są badania przy pomocy czułej sondy, jaką jest rezonans ferromagnetyczny. Widma rezonansowe zarejestrowane dla orientacji pola magnetycznego wzdłuż i prostopadle do osi c, potwierdzają zmianę kierunku łatwego.

Dużą wartość przedstawiają precyzyjne obliczenia efektu magnetokalorycznego w Fe_7Se_8 . Bardzo interesujące jest porównanie zmiany entropii magnetycznej obliczonej odpowiednio przy pomocy relacji Maxwella oraz Clapeyrona – Clausiusa. Wyniki uzyskane obiema metodami pozostają w dobrej zgodności a różnice nie przekraczają odpowiednio 10 % i 25 % dla pola magnetycznego 50 kOe skierowanego wzdłuż i prostopadle do osi c. Z praktycznego punktu widzenia ważne jest znaczne poszerzenie temperaturowego przedziału występowania EM obserwowane dla rosnących natężeń pola magnetycznego. Takie poszerzenie prowadzi do wzrostu wydajności chłodzenia (RC), który decyduje możliwości zastosowania tego materiału w urządzeniach chłodniczych. Temperaturowy zakres efektu magnetokalorycznego w badanych materiałach wskazuje, że kryształy Fe_7Se_8 mogą znaleźć zastosowanie w budowie mikrochłodziarek pracujących powyżej temperatury pokojowej. Natomiast kryształy kobałtytów mogą zostać wykorzystane w niskotemperaturowych mikroskraplarkach wodorowych.

Autor skutecznie przetestował także jeszcze dwie znacznie trudniejsze metody pomiarowe efektu magnetokalorycznego. Zastosowanie metody bezpośredniego pomiaru zmiany temperatury w zmiennym polu magnetycznym prostopadłym do osi c, potwierdza odwrotny EM obserwowany wcześniej w pośrednich pomiarach namagnesowania. Natomiast zmiana entropii magnetycznej wyznaczona z pomiarów ciepła właściwego w polu

magnetycznym 20 kOe prostopadłym do osi c , okazała się tylko o 4 % większa niż w przypadku pomiarów namagnesowania.

Zwieńczenie rozprawy stanowi fenomenologiczny model wykazujący, że w rotacyjnym EM wielkość zmiany entropii magnetycznej oraz przesunięcie temperatury krytycznej są kontrolowane przez stałą anizotropii magnetycznej. Rozpatrzony mechanizm jest wyraźnie odmienny niż w standardowym EM zdeterminowanym głównie przez oddziaływania wymienne i mikrostrukturę materiału. Tym samym, rozpatrzony model rotacyjnego efektu magnetycznego jest wyjściem poza powszechny dotychczas paradygmat badań EM.

Należy podkreślić, że mgr Radelytskyi jeszcze przed rozpoczęciem studiów doktoranckich zgromadził wartościowe doświadczenie w dziedzinie badań EM związanego z przejściami metamagnetycznymi, przedstawionych w jego publikacjach dotyczących polikrystalicznych stopów MnFePAs i MnFePGe. Zdobyta wówczas wiedza przyczyniła się do przygotowania bardzo dobrej rozprawy.

Na str 88 znajduje się wzmianka o drugim modzie rezonansowym widocznym pomiędzy 125 a 140 K. Można się domyślać, że Autor miał na myśli mod rezonansowy związany z precesją wokół pola efektywnego, które nie leży dokładnie w płaszczyźnie sieci ferrimagnetycznej. Przy okazji, warto w sposób choćby przybliżony wyjaśnić mechanizm powstawania takich składowych namagnesowania.

Wydaje się także, że przedstawione w rozprawie dane dotyczące anizotropii entropii magnetycznej oraz pojemności cieplnej umożliwiają oszacowanie zmiany temperatury wywołanej rotacyjnym efektem magnetokalorycznym w badanych kryształach.

W całej rozprawie Autor demonstruje swoją głęboką znajomość przedmiotu i metodyki prowadzonych badań oraz umiejętność analizy wyników. Układ pracy jest jasny, logiczny i dobrze przemyślany. Dzięki czemu, czytałem ją z przyjemnością. Stosowane metody eksperymentalne, zgromadzone wyniki, ich wnikliwa analiza, interpretacja i wnioski są przedstawione w sposób uporządkowany, klarowny i przekonujący. Zamieszczone wykresy zostały starannie przygotowane i dokładnie opisane, co ułatwia lekturę i zrozumienie rozprawy. Autor odnosi się do odpowiedniej dostępnej literatury dotyczącej badanych

zagadnień, której dobór jest właściwy i świadczy o znajomości przedmiotu. Nieliczne, na szczęście, usterki redakcyjne nie umniejszają wartości rozprawy.

Na uwagę zasługuje także bogaty dorobek publikacyjny obejmujący 8 publikacji o obiegu światowym. Jest głównym współautorem trzech publikacji bezpośrednio związanych z rozprawą. Mgr Radelytskyi jest też głównym współautorem 7 prezentacji na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych. Mam nadzieję, że wartościowe wyniki zgromadzone w rozprawie trafią do jego kolejnych publikacji.

Przedstawiona rozprawa zawiera wartościowe i oryginalne wyniki, wzbogaciły znacznie naszą wiedzę o magnetyzmie kryształów kobałtytów. Cele przedstawione we wstępie zostały w pełni osiągnięte, co wyraźnie potwierdza krótkie syntetyczne podsumowanie końcowe. W podsumowaniu Mgr Radelytskyi trafnie formułuje dalsze kierunki badań wpływu anizotropowych oddziaływań wymiennych typu Dzyaloshinski – Moriya na rotacyjny efekt magnetokaloryczny, które stanowią naturalne rozwinięcie rozprawy.

Uważam, że recenzowana rozprawa spełnia z nadmiarem wszystkie ustawowe warunki stawiane rozprawom doktorskim i mgr Igor Radelytskyi powinien zostać dopuszczony do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny rozprawy wnoszę o jej wyróżnienie, jeżeli spełnione zostaną także pozostałe kryteria wyróżnienia.

