

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Yaroslava Konopelnyka  
pt. „WPLYW CIŚNIENIA HYDROSTATYCZNEGO I CHEMICZNEGO ORAZ POLA  
MAGNETYCZNEGO NA ZJAWISKA KALORYCZNE W CZYSTYCH  
I DOMIESZKOWANYCH MONOKRYSTAŁACH  $Fe_7Se_8$ ”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa została przygotowana przez Doktoranta w Oddziale Fizyki Magnetyzmu Instytutu Fizyki PAN w Warszawie pod opieką naukową promotora - prof. dr. hab. Henryka Szymczaka.

Tematyka rozprawy jest bardzo aktualna - dotyczy zjawisk magnetokalorycznych (Magnetocaloric Effect - MCE), znajdujących zastosowanie w specjalistycznych urządzeniach chłodniczych. Podstawowymi zaletami tych urządzeń w porównaniu z klasycznymi chłodziarkami opartymi na przemianach gazowych, są, wyższa sprawność, prostsza budowa i brak emisji substancji szkodliwych dla środowiska. Jednymi z obecnie najbardziej obiecujących materiałów wykazujących właściwości magnetokaloryczne, są wybrane chalcogenidki żelaza. Szczególnym przypadkiem tych chalcogenidków są krystaliczne selenki  $Fe_7Se_8$ , które można wytwarzać także w postaci cienkich warstw 2D i które są rozważane m.in. jako obiecujące przyszłościowe materiały spintroniczne pracujące w temperaturze pokojowej. Mimo aktualnie prowadzonych intensywnych badań tej grupy materiałów, wiedza nt. korelacji między ich strukturą krystaliczną, strukturą magnetyczną, składem chemicznym i ciśnieniem a obserwowanymi właściwościami magnetokalorycznymi oraz barokalorycznymi (Barocaloric Effect – BCE) wciąż jest niepełna.

Rozprawa mgr. Konopelnyka została poświęcona zbadaniu tych korelacji w przypadku monokrystałów  $Fe_7Se_8$  domieszkowanych nikiem i kobaltem.

Rozbudowany tytuł rozprawy precyzyjnie odpowiada jej zawartości. Sama rozprawa liczy 109 stron. Zaczyna się od krótkich streszczeń w języku angielskim i polskim oraz spisu skrótów stosowanych w pracy. Zasadnicza część rozprawy składa się z 6 ponumerowanych rozdziałów. Po nich następuje Podsumowanie oraz Literatura – spis odnośników obejmujący 121 pozycji, w tym 2, których współautorem jest Doktorant. Na końcu zamieszczono spis publikacji autora rozprawy, obejmujący 4 artykuły w uznanych recenzowanych czasopismach międzynarodowych

(J. Appl. Phys. (2x), J. Magnetism & Magnetic Materials i Materials Research Express) oraz listę 7 wystąpień konferencyjnych Doktoranta za granicą (Niemcy, Ukraina, USA) i w Polsce.

Rozdział I (Wstęp i motywacja) zawiera syntetyczny przegląd historii i podstaw wiedzy o materiałach wykazujących efekt magnetokaloryczny oraz o praktycznych zastosowaniach tych materiałów. W końcowej części tego rozdziału Doktorant zwięźle i w przystępny sposób opisuje przedmiot i zakres badań. Istotnym mankamentem redakcyjnym tej części (i całej rozprawy) jest brak jasnego sformułowania celu pracy.

Rozdział II (Metody Pomiarowe) poświęcono przeglądowi metod syntezy próbek (podrozdz. 2.1 – Hodowla monokryształów) oraz szczegółowemu opisowi użytych metod pomiarowych, użytej aparatury i warunków prowadzenia pomiarów (podrozdz. 2.2 – 2.6). Wszystkie próbki do badań, zarówno domieszkowane jak i niedomieszkowane zostały wyhodowane jedną metodą – zmodyfikowaną metodą Bridgmana.

Wśród metod badawczych użytych przez Doktoranta należy wyróżnić: standardową rentgenowską dyfraktometrię proszkową (podrozdz. 2.2 - badania strukturalne i analiza fazowa), rentgenografię strukturalną z użyciem czterokołowego dyfraktometru do badań monokryształów (niestety - tylko do orientowania próbek), magnetometrię SQUID w szerokim zakresie temperatury i indukcji pola magnetycznego (podrozdz. 2.3 - efekt magnetokaloryczny, temperatura Néela), pomiary ciepła właściwego tzw. *metodą relaksacyjną* (podrozdz. 2.4), pomiary ciśnieniowe (podrozdz. 2.5) oraz pomiary magnetostrykcyjne (magnetostrykcja podłużna i poprzeczna) w szerokim zakresie temperatury (podrozdz. 2.6). Wysoko oceniam dobór użytych metod badawczych oraz szczegółowość opisu aparatury i warunków pomiarów. Wszystkie te informacje dotyczące szczegółów eksperymentalnych wskazują na bardzo staranne prowadzenie pomiarów i zwiększają wiarygodność uzyskanych wyników.

Rozdział III (Podstawy teoretyczne) zawiera przegląd literaturowy nt. teorii zjawisk badanych w rozprawie. Jest logicznie podzielony na 5 podrozdziałów.

3.1 Przejścia fazowe i efekt magnetokaloryczny,

3.2 Przemiany fazowe w monokryształach  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$

3.3 Fenomenologiczny model efektów magnetokalorycznego i barokalorycznego

3.4 Magnetostrykcja

3.5 Wybrane właściwości jonów Fe, Ni i Co.

Wysoko oceniam zawartość merytoryczną tego rozdziału i jego podrozdziałów. Przedstawiony w nim przegląd świadczy o dojrzałości i skrupulatności Doktoranta, który w syntetyczny sposób przedstawił teoretyczne podstawy opisywanych bardzo skomplikowanych zjawisk. Na szczególną uwagę, w kontekście badań własnych mgr. Konopelnyka, zasługuje podrozdział 3.2, w którym przedstawiono aktualny stan wiedzy i istniejące modele teoretyczne dotyczące właściwości magnetycznych krystalicznego, niedomieszkowanego  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . Także na pozytywną ocenę zasługuje racjonalny dobór cytowanej literatury.

Mam jednak zastrzeżenia co do miejsca tego Rozdziału w rozprawie. Wydaje się bardziej logiczne umieszczenie tego czysto literaturowego przeglądu przed rozdziałem związanym z badaniami prowadzonymi przez Doktoranta. Lepsza w mojej opinii byłaby kolejność: Rozdział II (Podstawy teoretyczne) – Rozdział III (Metody Pomiarowe).

Rozdziały IV, V i VI to najważniejsza część rozprawy, gdyż zawierają wyniki własne Doktoranta. Każdy z tych rozdziałów zawiera omówienie i analizę wyników odpowiedniego zakresu badań oraz kopię współautorskiego artykułu naukowego, w którym wyniki tego rozdziału zostały opublikowane. We wszystkich 3 artykułach Doktorant był 1. autorem, ponadto załączone oświadczenia współautorów potwierdzają wiodącą rolę mgr. Y. Konopelnyka w realizacji badań i analizie ich wyników. Warto podkreślić, że wszystkie ww. artykuły zostały opublikowane w 2022 r.

Rozdział IV (Właściwości magnetyczne oraz indukowane ciśnieniem hydrostatycznym efekty kaloryczne w monokryształach  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ ) przedstawia wyniki badań wymienionych w tytule rozdziału dotyczących właściwości niedomieszkowanych monokryształów  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  i zachodzących w nich zjawisk kalorycznych wywołanych ciśnieniem. Badania te są rozwinięciem wcześniejszych badań zespołu prof. H. Szymczaka opublikowanych w *J. Appl. Phys.* w 2018 r. (poz. [79] w spisie literatury. *Nota bene* Doktorant był jednym ze współautorów tamtego artykułu).

W rozdz. IV skupiono się na zbadaniu zależności temperatury  $T_{\text{SRT}}$  przejścia fazowego, związanego z reorientacją spinów w  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , od przyłożonego ciśnienia hydrostatycznego. Są to badania pionierskie. Wykazano, że w wyniku przyłożenia nawet stosunkowo niewielkiego ciśnienia temperatura  $T_{\text{SRT}}$  wyraźnie systematycznie obniża się z ok. 120 K przy zerowym ciśnieniu do ok. 30 K przy ciśnieniu ponad 10 kbar. W dodatku taką samą zależność  $T_{\text{SRT}}$  od ciśnienia stwierdzono w przypadku pola magnetycznego przyłożonego równoległe do osi  $c$  kryształów jak i prostopadle do niej (Rys. 4.1, str. 32). Ważnym wynikiem eksperymentalnym

tej części pracy było wykazanie, że kryształy  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  są ferrimagnetykami o specyficznych właściwościach. W szczególności stwierdzono, że w wysokich temperaturach ( $T > T_{\text{SRT}}$ ) wysokie wartości namagnesowania występują dla pola magnetycznego przyłożonego równoległe do „łatwej” osi  $c$ , a niskie wartości dla pola magnetycznego przyłożonego równoległe do „łatwej” płaszczyzny  $c$ . Intrygującym wynikiem było to, że w temperaturach niskich ( $T < T_{\text{SRT}}$ ) sytuacja jest odwrotna – wysokie wartości namagnesowania zaobserwowano dla pola równoległego do „łatwej” płaszczyzny  $c$ , a niskie dla pola skierowanego wzdłuż „łatwej” osi  $c$ . Doktorant przeprowadził dogłębną analizę obserwowanych efektów, korzystając m.in. z istniejącego modelu teoretycznego  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  zaproponowanego przez Kamimurę już w 1977 r. (poz. [101]) oraz metodologicznych idei zawartych w pracy [114]. Istotną wartością tej części rozprawy (tj. Rozdz. IV) jest twórcze rozwinięcie wcześniejszych koncepcji związanych z efektem magnetokalorycznym i barokalorycznym w kryształach  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . Pozwoliło to, między innymi, na stosunkowo dobre dopasowanie numeryczne zależności zmian entropii (a więc wielkości związanej z efektem magnetokalorycznym) z danymi pochodzącymi z eksperymentu (por. Rys. 4.3).

Rozdz. V (Efekty kaloryczne wywołane ciśnieniem i polem magnetycznym w monokryształach  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  domieszkowanych jonami Ni i Co) poświęcono badaniu efektów MCE i BCE w monokryształach  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , w których część jonów żelaza zastąpiono przez jony niklu lub kobaltu. Warto podkreślić, że są to badania pionierskie, a ich wyniki zostały opublikowane w czasopiśmie J. Appl. Phys. 132, 173904 (2022). Ważnym osiągnięciem „technologicznym” przedstawionym w Rozdz. V jest wykazanie, że wyhodowane monokryształy domieszkowanego  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  były jednofazowe i miały tę samą strukturę krystaliczną co próbki niedomieszkowane. Główną ideą podstawienia części jonów żelaza ( $\text{Fe}^{2+}$ ) przez nikiel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) lub kobalt ( $\text{Co}^{2+}$ ), gdzie  $r_{\text{Ni}^{2+}} < r_{\text{Co}^{2+}} < r_{\text{Fe}^{2+}}$ , było kontrolowane „chemicznie” zmniejszenie stałych sieciowych i odległości międzyjonowych w kryształach. Efekt ten określono w pracy jako „ciśnienie chemiczne”, na zasadzie analogii do ciśnienia mechanicznego, które również prowadzi do zmiany odległości międzyatomowych. Z kolei właściwości magnetokaloryczne bardzo silnie zależą od tych odległości. Za najważniejsze osiągnięcia tego rozdziału uważam wykazanie, że w materiałach domieszkowanych zachodzą podobne efekty (np. zależność  $T_{\text{SRT}}$  od ciśnienia i pola magnetycznego) jak w niedomieszkowanych, tylko ich skala może być inna, głównie na skutek zmian odległości międzyjonowych. Po drugie, wykazano istotne różnice między zależnością temperatury  $T_{\text{SRT}}$  w przypadku materiałów domieszkowanych niklem i kobaltem. O ile  $T_{\text{SRT}}$  próbek domieszkowanych rośnie ze wzrostem ciśnienia podobnie jak dla próbek

niedomieszkowanej, to w przypadku domieszki kobaltu położenie  $T_{SRT}$  nie zmienia się w funkcji ciśnienia (Rys.5.1 oraz Fig.2ef w artykule). Doktorant, oprócz bogatego materiału eksperymentalnego zawarł w tym rozdziale szeroką dyskusję, twórczo rozwijając między innymi koncepcje modelu Kamimury. Przedstawił m.in. obraz struktury domieszkowanych monokryształów  $Fe_7Se_8$ , zwracając uwagę na położenie defektów Fe (Rys. 5.1a). Bardzo wysoko oceniam całokształt wyników przedstawionych w Rozdz. V. Mam uwagę redakcyjną dotyczącą cytowanych rysunków. Zarówno w rozprawie, jak w artykule na rys. 5.1 i Fig.2 nie ma oznaczeń a,b,..., które są tylko w podpisach. Sprawia to, że w przypadku Fig.2 trzeba sobie „odliczyć”, który to fragment tego złożonego obrazu należy rozumieć jako Fig.2e.

W Rozdziale VI (Korelacja między magnetostrycją liniową a efektem magnetokalorycznym w monokryształach  $Fe_7Se_8$ ) zbadano współzależności między dwoma zjawiskami indukowanymi przez pole magnetyczne w monokryształach  $Fe_7Se_8$ . Tak jak w poprzednich rozdziałach (IV i V) opisowi przeprowadzonych badań towarzyszy artykuł naukowy, tym razem opublikowany w Mater. Res. Express 9, 106102 (2022). Zjawisko magnetostrykcji, charakterystyczne dla materiałów magnetycznych, i odkryte jeszcze przez Joule'a, polega na zmianie wymiarów liniowych pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego. Jego przyczyny są związane ze strukturą magnetyczną, podobnie jak to ma miejsce w przypadku innych zjawisk, takich, jak np. efekt magnetokaloryczny. W omawianym rozdziale skonfrontowano wyniki pomiarów magnetostrykcji liniowej (w kierunkach równoległym i prostopadłym do osi c) w funkcji temperatury z zależnością entropii (jako miary efektu MCE) (Rys. 6.1). Widać bardzo dobrą korelację między przebiegami temperaturowymi tych wielkości. Rozważania jakościowe i ilościowe dotyczące tych korelacji oparto na koncepcjach przedstawionych w pracy [63] z 2018 r., w której zapostulowano (dla innego materiału niż  $Fe_7Se_8$ ) proporcjonalność między współczynnikiem magnetostrykcji  $\Delta\epsilon$  a zmianą entropii  $\Delta S_m$ . Ta proporcjonalność z kolei wiąże się z proporcjonalnością między współczynnikiem magnetostrykcji liniowej  $\Delta\epsilon$  a krótkozasięgową korelacją spinową. Podstawowym osiągnięciem tego rozdziału jest bardzo klarowna ilustracja ścisłych powiązań różnych zjawisk indukowanych polem magnetycznym w  $Fe_7Se_8$  oraz przedstawienie stosunkowo prostego modelu wyjaśniającego te korelacje.

W Podsumowaniu Doktorant wypunktował najważniejsze, jego zdaniem, osiągnięcia badań wchodzących w skład rozprawy. Wszystkie wymienione w tej części konkluzje są, w mojej opinii, poparte wynikami eksperymentalnymi i przeprowadzonymi analizami teoretycznymi.

Spośród najważniejszych osiągnięć rozprawy wyróżniłbym rezultaty badań nad domieszkowanymi monokryształami  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , a w szczególności analogię między „ciśnieniem chemicznym” zrealizowanym przez zastąpienie części jonów  $\text{Fe}^{2+}$  mniejszymi jonami  $\text{Ni}^{2+}$ , a „zwykłym” ciśnieniem hydrostatycznym (od 0 do 10 kbar) przyłożonym do próbek.

Inny wartościowy rezultat badań przedstawionych w rozprawie to zastosowanie nieco zmodyfikowanego modelu teorii Kamimury prowadzące do dobrej zgodności między teoretyczną i wyznaczoną eksperymentalnie zależnością entropii od temperatury (Rozdz. IV).

Ważnym osiągnięciem było także bezpośrednio wykazanie (Rozdz. VI) proporcjonalności między magnetostrycją ( $\Delta\epsilon$ ) a efektem magnetokalorycznym (entropia  $\Delta S_m$ ).

Strona redakcyjna i stylistyczna rozprawy jest dobra. Liczba błędów i niezręczności językowych jest minimalna. Jedyne krytyczne uwagi, jakie mam do redakcji pracy dotyczą nielogicznej kolejności Rozdziałów II i III, na co zwróciłem uwagę przy omawianiu tych rozdziałów.

Jeśli chodzi o stronę merytoryczną rozprawy, to czuję pewien niedosyt w zakresie wykorzystania metod dyfrakcyjnych dla monokryształów. Użycie dyfraktometru czterokołowego mogłoby dać więcej informacji strukturalnych niż to, co można uzyskać z dyfraktometrii proszkowej.

Brakuje bezpośrednich pomiarów stanów ładunkowych żelaza, które pozwoliłyby stwierdzić jaka część żelaza jest w stanach  $\text{Fe}^{2+}$ , a jaka w stanach  $\text{Fe}^{3+}$ . Takie dane, uzyskane np. z pomiarów XPS, pozwoliłyby na pogłębioną analizę zaproponowanych struktur  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , w tym struktur defektowych.

Trochę szkoda, że w pracy nie przedstawiono żadnych zdjęć z mikroskopii TEM.

Wymienione uwagi nie obniżają mojej bardzo wysokiej oceny rozprawy. Jej autor wykazał się dobrym opanowaniem technik pomiarowych oraz umiejętnością stawiania hipotez badawczych, ich analizy i prowadzenia merytorycznej dyskusji naukowej.

**Podsumowując, uważam rozprawę doktorską mgr. Y. Konopelnyka za bardzo wartościowy wkład do wiedzy na temat właściwości magnetycznych tak ważnych i perspektywicznych materiałów jak niedomieszkowane i domieszkowane monokryształy  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ .**

**Z całym przekonaniem stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa mgr. Yaroslava Konopelnyka z nadwyżką spełnia ustawowe wymagania stawiane pracom doktorskim. W związku z tym wnioskuję o dopuszczenie Doktoranta do obrony.**