

**Recenzja rozprawy doktorskiej Natalii Pierunek zatytułowanej
„Efekt magnetokaloryczny w nieuporządkowanych strukturalnie stopach i związkach
międzymetalicznych pierwiastków ziem rzadkich z metalami przejściowymi”**

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska opisuje badania o charakterze doświadczalnym właściwości strukturalnych i fizycznych rodziny stopów amorficznych $Gd_{65}Fe_{15-x}Co_{5+x}Al_{10}X_5$ ($x = 0, 5, 10$; $X = Al, Si, B$) oraz dwóch roztworów stałych fazy Lavesa YCo_2 o składzie ogólnym $Y_{1-x}R_xCo_2$ ($0 \leq x \leq 1$; $R = Gd, Tb$). Stopy amorficzne na bazie gadolinu oraz fazy Lavesa z magnetycznymi pierwiastkami ziem rzadkich są jednymi z szerzej badanych obecnie grup materiałów, ponieważ wykazują silny efekt magnetokaloryczny i w związku z tym są brane pod uwagę jako potencjalny czynnik roboczy w chłodziarkach magnetycznych. Teoretyczna wydajność chłodziarek magnetycznych jest mniej więcej o połowę wyższa od wydajności tradycyjnych chłodziarek sprężarkowych, a ponadto nie wymagają one stosowania szkodliwych (lub potencjalnie szkodliwych) gazów chłodniczych oraz sprężarek, w związku z czym są bardziej ekologiczne i zdecydowanie cichsze. Efekt magnetokaloryczny jest wprawdzie od wielu dekad z powodzeniem wykorzystywany w nauce do osiągania niskich temperatur za pomocą tzw. rozmagnesowania adiabatycznego, ale jego szersze zastosowanie jest nadal bardzo utrudnione lub nieopłacalne z powodu niekorzystnego zakresu temperatur, niską rzeczywistą wydajność i koszty produkcji chłodziarek magnetycznych.

Gwałtowny wzrost zainteresowania materiałami magnetokalorycznymi nastąpił po odkryciu w 1997 roku zjawiska gigantycznego efektu magnetokalorycznego w związku $Gd_5Si_2Ge_2$. Zapoczątkował on szeroko zakrojone poszukiwania nowych materiałów magnetokalorycznych opartych na stopach opartych na pierwiastkach ziem rzadkich. Jednym z parametrów istotnie wpływających na właściwości magnetokaloryczne tego typu materiałów (poza tak oczywistymi jak np. rodzaj uporządkowania magnetycznego i temperatura tego uporządkowania) jest nieporządek topologiczny i strukturalny. To właśnie on stał się motywem przewodnim badań podjętych przez panią mgr Natalię Pierunek. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że badania opisane w rozprawie miały charakter podstawowy i jako takie zostały przeze mnie ocenione; potencjalne wykorzystanie tych materiałów stanowi natomiast interesujące i ważne tło przeprowadzonych eksperymentów.

Manuskrypt liczy 107 stron i jest podzielony na wstęp (12 stron), opis zagadnień teoretycznych (21 stron), wykorzystanych metod badawczych (8 stron), przedstawienie i analizę uzyskanych wyników eksperymentalnych (43 strony) oraz wnioski i podsumowanie (3 strony). Całość uzupełnia spis treści, streszczenie rozprawy w języku polskim i angielskim, bibliografia, wykaz stosowanych oznaczeń, spis rysunków, spis tabel oraz lista publikacji autorki rozprawy. Do opracowanej rozprawy dołączony został wykaz prezentacji konferencyjnych, których współautorką jest pani Pierunek, oraz jej curriculum vitae. Struktura manuskryptu nie budzi formalnych zastrzeżeń, choć rzuca się w oczy duża objętość trzech pierwszych rozdziałów mających charakter wprowadzenia (41 stron) – bardzo podobną objętość (46 stron) mają rozdziały dotyczące wyników własnych Autorki.

Streszczenie całości rozprawy (str. 5–6) wymienia dwie grupy związków przedstawionych w rozprawie, a także przedstawia sposób ich syntezy oraz najważniejsze wyniki uzyskane przez Autorkę, w tym przede wszystkim opis właściwości magnetycznych i magnetokalorycznych. Kończy się ono wnioskiem, że właściwości te są uwarunkowane wprowadzonym celowo nieporządkiem strukturalnym.

We wstępie (str. 7–18) Autorka uzasadnia wybór tematyki badań, a w szczególności celowość prowadzenia badania efektu magnetokalorycznego i poszukiwania nowych materiałów magnetokalorycznych. Przedstawia także szczegółowy cel pracy, którym jest opis i wyjaśnienie właściwości magnetycznych ze szczególnym naciskiem na efekt magnetokaloryczny w układach o różnej skali nieporządku strukturalnego. Układami tymi są wspomniane cztero- i pięciokładnikowe stopy amorficzne o składzie $Gd_{65}Fe_{15-x}Co_{5+x}Al_{10}X_5$ ($x = 0, 5, 10$; $X = Al, Si, B$) oraz trójskładnikowe roztwory stałe $Y_{1-x}R_xCo_2$ ($0 \leq x \leq 1$; $R = Gd, Tb$). Najistotniejszą cechą badanych materiałów było wprowadzenie boru, glinu i krzemu do stopów z gadolinem oraz gadolinu i terbu do paramagnetycznego związku YCo_2 . W pierwszym przypadku zabieg ten miał na celu zwiększenie prawdopodobieństwa tworzenia się fazy amorficznej i jej ustabilizowanie, a w drugim celem modyfikacji składu chemicznego było wywołanie uporządkowania magnetycznego dalekiego zasięgu. Bardzo ważnym aspektem przeprowadzonych badań był również sposób otrzymywania próbek, który miał na celu uniemożliwienie lub co najmniej utrudnienie krystalizacji, a tym samym zwiększenie amorficzności lub nieporządku strukturalnego w wytwarzanych próbkach. Wstęp kończy się bardzo obszernym i skrupulatnym przeglądem literatury światowej

dotyczącej właściwości magnetokalorycznych różnych grup stopów i związków międzymetalicznych (w tym faz Lavesa) oraz stopów amorficznych (szkieł metalicznych) na bazie pierwiastków ziem rzadkich i metali przejściowych. Przegląd ten dobrze uzasadnia dokonany przez Autorkę wybór konkretnych materiałów pod kątem ich przydatności w proponowanych badaniach, choć mógłby on być nieco krótszy i mniej szczegółowy.

Rozdział 2, czyli „Wybrane zagadnienia teoretyczne” (str. 19–39) opisuje podstawowe zagadnienia, których dotyczy lub na które można natknąć się podczas lektury rozprawy. Rozpoczyna się on od zdefiniowania pojęcia szkła metalicznego (stopu amorficznego), które jest otrzymywane podczas procesu zeszklenia. Jednym ze sposobów realizacji tego procesu jest gwałtowne schłodzenie fazy ciekłej (tj. z szybkością przekraczającą szybkość krystalizacji), co można osiągnąć wylewając roztopiony materiał cienkim strumieniem na duży, chłodny, wirujący walec. Taka właśnie metoda (tj. metoda wirującego walca, z ang. *melt spinning*) została wykorzystana przez Autorkę do syntezy wszystkich próbek przedstawionych w rozprawie doktorskiej. Poza szybkością schładzania tworzenie stopów amorficznych rządzi się kilkoma innymi prawami, z których wymienione są m.in. ilość składników i różnice w ich promieniach atomowych – im większe one są, tym większe jest prawdopodobieństwo zaburzenia procesu krystalizacji, a tym samym wytworzenia stopu amorficznego. Wytypowana do badań rodzina stopów $Gd_{65}Fe_{15-x}Co_{5+x}Al_{10}X_5$ ($x = 0, 5, 10$; $X = Al, Si, B$) spełnia z nadwyżką te wymagania.

W dalszej części rozdziału 2 opisane są dość obszernie podstawowe cechy drugiej grupy badanych związków, którą były fazy Lavesa. Jest to bardzo znana i dobrze zbadana (zarówno od strony struktury, jak i właściwości fizycznych) rodzina związków dwuskładnikowych, którym na konferencjach naukowych poświęcone są niekiedy całe sesje. W swoich badaniach Autorka wykorzystywała jako punkt wyjścia związki YCo_2 , który krystalizuje w strukturze regularnej $C15$. Jest on częścią badanej od wielu dekad rodziny związków typu RTM_2 , gdzie R oznacza pierwiastek ziemi rzadkiej, a TM oznacza metal przejściowy (m.in. Ni, Fe lub Co). Najistotniejszą wspólną cechą tych związków jest to, że metal przejściowy w większości przypadków nie wnosi znaczącego wkładu do magnetyzmu tych faz, a decydującą rolę w kształtowaniu właściwości magnetycznych związków RTM_2 odgrywają pierwiastki ziem rzadkich R obdarzone najczęściej dużymi i zlokalizowanymi momentami magnetycznymi. Wyjątkiem są takie związki jak np. YCo_2 i $LuCo_2$, które z racji braku elektronów f są paramagnetykami Pauliego.

W dalszej kolejności Autorka opisuje krótko przejścia fazowe i ich klasyfikację według Ehrenfesta, która jest dość istotna z punktu widzenia efektu magnetokalorycznego, a następnie przechodzi do systematycznego opisu różnych właściwości magnetycznych, które absolutnie niepoprawnie nazywa uporządkowaniem magnetycznym, podczas gdy tylko część z nich charakteryzuje układy uporządkowane magnetycznie. Nie jest to przypadkowa pomyłka Autorki, gdyż na następnych kilku stronach konsekwentnie posługuje się tą błędną klasyfikacją (nawet na stronie 56 jest mowa o przejściu typu porządek-nieporządek jako o zmianie uporządkowania magnetycznego!). Co więcej, pani mgr Pierunek niejako sama sobie zaprzecza, bowiem po zdefiniowaniu na poprzednich stronach przejścia fazowego ignoruje brak takiego przejścia (tj. temperatury przemiany fazowej) i brak parametru porządku (a w konsekwencji również braku diagramu fazowego, wykładników krytycznych itd.) w diamagnetyzmie i paramagnetyzmie!

Poza wspomnianą błędną klasyfikacją w podrozdziale tym znalazło się kilka nieścisłych sformułowań. Np. we fragmencie o diamagnetyzmie (na str. 26) czytamy, że „diamagnetyzm jest cechą charakterystyczną wszystkich substancji magnetycznych, ale tylko w niektórych jest dominujący”, podczas gdy diamagnetyzm występuje w całej materii. Z kolei we fragmencie o paramagnetyzmie (na tej samej stronie) dowiadujemy się, że „orientacja każdego z momentów magnetycznych jest zależna od energii cieplnej”, podczas gdy momenty te nieustannie fluktuują nawet w stałej temperaturze, przez co da się je opisać wyłącznie modelem statystycznym (rozważa się orientację średnią momentów i to tylko względem przyłożonego pola magnetycznego). O temperaturze paramagnetycznej θ_p Autorka napisała z kolei, że opisuje oddziaływania jonów magnetycznych, co jest zbyt daleko idącym uproszczeniem, ponieważ wartość tego parametru zależy też od wielu innych czynników, np. oddziaływań jednojonowych w polu krystalicznym. Stwierdzenie, że w ferrimagnetyku jony różnią się chemicznie, jest również nie do końca prawdziwe – wystarczy przecież inna pozycja w komórce elementarnej (inne otoczenie), żeby zmieniło się pole krystaliczne i skład funkcji falowych poszczególnych stanów (poziomów) elektronowych, a przez to wartość momentu magnetycznego i jego orientacja. O szkiełach spinowych Autorka pisze natomiast, że tworzą się one w stopach krystalicznych w ograniczonym zakresie koncentracji jonów magnetycznych oraz że w małych stężeniach dominować będzie oddziaływanie Kondo, a po przekroczeniu granicy perkolacji pojawi się uporządkowanie magnetyczne. Otóż szkło spinowe tworzy się również w układach gęstych z frustracją geometryczną (o czym sama Autorka wspomina na końcu str. 30!), a o dominacji oddziaływania RKKY nad oddziaływaniem Kondo i w konsekwencji o uporządkowaniu dalekiego zasięgu w gęstych układach

decyduje przede wszystkim wartość całki wymiany (znanych jest bardzo wiele nieuporządkowanych gęstych układów Kondo).

Rozdział 2 kończy się dość szczegółowym opisem efektu magnetokalorycznego zawierającym definicje i wyprowadzenia wzorów na podstawowe parametry termodynamiczne określające właściwości materiałów magnetokalorycznych (tj. zmianę entropii magnetycznej oraz adiabatyczną zmianę temperatury). Ponadto Autorka wskazuje na istotne różnice między właściwościami materiałów magnetokalorycznych, w których zachodzi przejście fazowe drugiego rodzaju a tymi, w których jest to przejście pierwszego rodzaju. Przy okazji definiuje konwencjonalny (dodatni) i odwrotny (ujemny) efekt magnetokaloryczny.

Uważam, że rozdział ten jako całość jest mimo wspomnianych wyżej błędów bardzo pouczający i ciekawy. Jest on jednak zdecydowanie zbyt obszerny, a do wielu zawartych tu informacji, np. bardzo szczegółowych danych strukturalnych i bardzo podstawowych równań termodynamicznych Autorka w ogóle nie odnosi się w dalszej części swojej pracy.

W rozdziale 3 pt. „Wytwarzanie stopów i metody badawcze” (str. 41–47) przedstawiony jest sposób, w jaki otrzymano próbki oraz metody, jakimi zostały one scharakteryzowane. W pierwszej kolejności opisana tu jest synteza stopów wyjściowych w piecu łukowych oraz otrzymywanie taśm amorficznych i łusek krystalicznych wspomnianą wcześniej metodą wirującego walca, wymienione są nazwy wykorzystanych urządzeń, a także dokładne parametry techniczne tych procesów i wymiary otrzymanych próbek. Dalsza część rozdziału przedstawia sposób charakteryzacji próbek metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich z podaniem nazwy użytego dyfraktometru i programów do analizy danych. Autorka podkreśla w tym miejscu bardzo ważną różnicę między spodziewanymi dyfraktogramami stopów amorficznych i polikryształów, tj. pojawianie się szerokiego maksimum i brak jakichkolwiek prążków dyfrakcyjnych w pierwszym przypadku oraz obecność ostrych prążków dyfrakcyjnych i znikomego tła w drugim przypadku. Fragment o charakteryzacji próbek kończy opis skaningowej kalorymetrii różnicowej, która została wykorzystana do zbadania procesów krystalizacji w stopach amorficznych. Rozdział 3 kończy się bardzo szczegółowym przedstawieniem metod pomiarowych badających właściwości fizyczne wyselekcjonowanych próbek. Jest to magnetometria stało- i zmiennoprądowa oraz pomiary ciepła właściwego metodą relaksacyjną; tutaj również większość opisu stanowią teoretyczne podstawy tych metod.

Uważam, że można było zrezygnować z opisu teoretycznych podstaw wszystkich metod badawczych wykorzystywanych przez Autorkę i ograniczyć się do podania nazwy metody, wykorzystanej aparatury oraz parametrów technicznych. Przedstawianie wzorów miałoby sens, gdyby Autorka opracowała jakąś unikalną metodę badawczą lub dokonała istotnych modyfikacji już istniejącej. Tymczasem pomiary zostały przeprowadzone na komercyjnej i powszechnie znanej aparaturze naukowej.

Po tak obszernym wstępie Autorka przechodzi w rozdziale 4 do najważniejszej części swojej rozprawy, czyli do opisu własnych wyników badań (str. 48–90). Choć formalnie został on podzielony na dwie części (dotyczące stopów amorficznych $Gd_{65}Fe_{15-x}Co_{5+x}Al_{10}X_5$ oraz faz Lavesa $Y_{1-x}R_xCo_2$), to da się w nim wyodrębnić trzy fragmenty mające charakter monografii: (i) o stopach amorficznych z Gd, (ii) o fazach Lavesa z Gd oraz (iii) o fazach Lavesa z Tb. Każdy z nich rozpoczyna się przedstawieniem wyników charakteryzacji strukturalnej próbek, po czym następuje opis ich właściwości fizycznych z naciskiem na właściwości magnetokaloryczne.

Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane dla stopów $Gd_{65}Fe_{15-x}Co_{5+x}Al_{10}X_5$ ($x = 0, 5, 10$; $X = Al, Si, B$) pokazały dobitnie amorficzność uzyskanych próbek. Tylko w przypadku związku $Gd_{65}Fe_{15}Co_5Al_{10}Si_5$ dostrzec można niewielki prążek dyfrakcyjny, który Autorka interpretuje jako pochodzący prawdopodobnie od krystalitów GdCo. Ponadto dopuszcza ona możliwość formowania się niewielkiej ilości krystalitów również w innych próbkach tej serii – zbyt małej, żeby została wykryta przez dyfraktometr. Uważam to za bardzo trafne spostrzeżenie, które jednak nie zostało uwzględnione przy interpretacji wyników pomiarów magnetycznych. Nie jest bowiem wykluczone, że w badanych próbkach tworzą się też inne (obce) fazy krystaliczne, których ilość jest niewidoczna dla dyfraktometru, a jednocześnie wystarczająco duża, żeby poważnie zmodyfikować sygnał mierzony przez magnetometr (zwłaszcza wtedy, gdy porządkują się one ferromagnetycznie).

Za pomocą wysokotemperaturowej kalorymetrii różnicowej Autorka wyznacza temperatury początku krystalizacji, entalpie zarejestrowanych przemian fazowych oraz szacuje energię aktywacji dla poszczególnych etapów krystalizacji. Na tej podstawie stwierdza, że stop $Gd_{65}Fe_{10}Co_{10}Al_{15}$ jest najbardziej stabilny termicznie wśród zbadanych szkieł metalicznych. Wszystkie te analizy oparte były jednak na nie do końca zrozumiałym dla mnie wyborze anomalii spośród kilku płytkich minimów widocznych na krzywych DSC (rys. 4.2). O ile w próbce $Gd_{65}Fe_{10}Co_{10}Al_{10}B_5$ wybór ten jest oczywisty, bo zarejestrowane zostały dwa wyraźne piki oznaczone ponadto

przez Autorkę strzałkami, o tyle w pozostałych przypadkach widać trzy lub cztery piki o podobnej wielkości, spośród których wybrane i analizowane są po dwa, nawet jeśli Autorka dostrzega, że ma do czynienia z procesem trzyetapowym. Zaskakująca jest też dokładność, z jaką wyznaczona jest entalpia (np. $5,84 \pm 0,01$ J/g). W rozprawie nazwana jest ona wprawdzie dokładnością obliczeń (czyli prawdopodobnie opisuje jakość samego całkowania pola pod daną krzywą), ale jej podawanie w przypadku znacznie większej niepewności co do wartości entalpii związanej m.in. z dość dowolnym wyborem zakresu całkowania moim zdaniem nie ma sensu i jest mylące. Zrozumienie proponowanej interpretacji krzywych ułatwiłoby wykonanie kontrolnych pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej po ogrzaniu poszczególnych próbek do temperatur powyżej kolejnych anomalii na krzywej DSC, nie mówiąc o czytelnym oznaczeniu dyskutowanych anomalii na rysunku.

Analiza właściwości magnetokalorycznych gadolinowych stopów amorficznych rozpoczyna się od przedstawienia zależności namagnesowania i odwrotności podatności magnetycznej stałoprądowej (rys. 4.5) od temperatury oraz od wyznaczenia podstawowych parametrów opisujących stan podstawowy poszczególnych stopów (tj. temperatury Curie, stałej Curie, efektywnego momentu magnetycznego i temperatury paramagnetycznej Curie–Weissa). W przypadku jednego stopu (tj. $\text{Gd}_{65}\text{Fe}_{10}\text{Co}_{10}\text{Al}_{15}$) zaprezentowana jest też seria zależności namagnesowania od temperatury. Na tej podstawie sformułowany zostaje wniosek, że badane stopy są miękkimi ferromagnetykami lub ferrimagnetykami z momentami efektywnym bliskimi wartościom obliczonym. Szkoda, że Autorka nie precyzuje dla porządku, jakie założenia przyjęła w obliczeniach teoretycznego momentu efektywnego (tzn. z czym porównuje swoje dane – mam na myśli sprzężenie spinowo-orbitalne, wygaszanie momentu orbitalnego oraz wartościowość żelaza). Należy w tym miejscu również zauważyć, że krzywa $\chi^{-1}(T)$ otrzymana dla próbki $\text{Gd}_{65}\text{Fe}_{15}\text{Co}_5\text{Al}_{10}\text{Si}_5$ jest wyraźnie gorszej jakości niż w przypadku innych stopów amorficznych i wskazuje na jej wielofazowość, co jest pominięte milczeniem, a może mieć wpływ na wartości otrzymanych parametrów oraz na wyniki dalszej analizy.

W dalszej kolejności pani mgr Pierunek wyznacza zmiany entropii względem temperatury dla różnych pól magnetycznych oraz szacuje na ich podstawie wartości parametrów typowych dla materiałów magnetokalorycznych, tj. maksymalną wartość zmiany entropii magnetycznej $\Delta S_m(T)$, szerokość połówkową krzywej zmiany entropii oraz wydajność chłodniczą RC . Warto podkreślić, że otrzymane wartości tego ostatniego parametru są bardzo zbliżone do wydajności chłodniczej znanych z literatury najlepszych stopów amorficznych opartych na gadolinie; Autorka słusznie wiąże tę cechę z szerokością połówkową piku na krzywej $\Delta S_m(T)$ powiększonej kosztem nieznacznego zmniejszenia jego wysokości. Kolejnym krokiem jest skonstruowanie krzywych uniwersalnych zmian entropii magnetycznej względem temperatury (rys. 4.10), które potwierdzają, że przejście fazowe zaobserwowane w stopach amorficznych jest przejściem drugiego rodzaju. Wprawdzie w temperaturach dalekich od temperatury uporządkowania Autorka dopatruje się odchyień od zakładanej uniwersalności, ale moim zdaniem to nieznaczne odejście jest raczej rozrzutem, co prawdopodobnie byłoby lepiej widoczne, gdyby punkty na rys. 4.10 były połączone linią ciągłą.

Część dotycząca faz Lavesa z Gd (tj. $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$, gdzie $0 \leq x \leq 1$) rozpoczyna się od przedstawienia dyfraktogramów proszkowych, które potwierdzają polikrystaliczny charakter otrzymanych próbek. W tym przypadku zastosowana technika przygotowania próbek nie pozwoliła na otrzymanie próbek amorficznych, ani też nie wpłynęła znacząco na ich strukturę krystaliczną. Jedynym zauważalnym efektem jest nieznaczna różnica między wyznaczonymi parametrami sieciowymi a tymi znanymi z literatury (na poziomie 0,005 Å), co moim zdaniem mieści się w granicach dokładności eksperymentu (tj. przypadku polikrystałów i dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzonej na próbkach sproszkowanych) i niekoniecznie wynika wyłącznie z zastosowanej metody syntezy. Cytowana przez Autorkę praca nr 91 nie opisuje rodziny związków $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$, a jedynie wspomina o związku GdCo_2 i tylko w przypadku tego związku można dokonać porównania parametrów sieci. Otrzymane parametry sieci są natomiast dokładnie takie same, jak opublikowane wcześniej (w referencji nr 135), czego Autorka nie komentuje.

Właściwości magnetyczne faz Lavesa $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$ zostały określone na podstawie zależności namagnesowania od temperatury zmierzonych w trzech trybach: (1) po schłodzeniu próbki w resztkowym polu magnetycznym (ang. zero-field cooling, ZFC), (2) podczas schładzania próbki w zadanym polu magnetycznym (ang. field cooled, FC) oraz (3) podczas ogrzewania próbki w zadanym polu magnetycznym i jej wcześniejszym schłodzeniu w tym samym polu (ang. field heated, FH). Wyniki tych pomiarów pokazują jednoznacznie, że wraz ze wzrostem zawartości gadolinu temperatura uporządkowania znacząco (tj. kilkukrotnie) rośnie, co jest zgodne z opublikowanymi przez innych autorów wynikami pomiarów oporu, ciepła właściwego i podatności magnetycznej zmiennoprądowej i stałoprądowej. Charakter uporządkowania dalekozasięgowego w większości składów zostaje określony jako ferrimagnetyczny, a w przypadku związku $\text{Y}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{Co}_2$ jest on bliskozasięgowy nieokreślonego bliżej rodzaju. Na rys. 4.14 Autorka przedstawia odwrotność stałoprądowej podatności magnetycznej jako funkcję temperatury i wyznacza momenty efektywne dopasowując prawo Curie–Weissa do

danych doświadczalnych w zakresie uporządkowanym, co jest całkowicie błędne. Doktorantki nie niepokoi nawet fakt, że otrzymane wartości są dwudziestokrotnie (!) mniejsze od oczekiwanych dla jonów Gd^{3+} , które wprowadza w dużej ilości do badanego układu. Świadczy to o zupełnym niezrozumieniu przez nią prawa Curie-Weissa i jego założeń.

Na podstawie wyników pomiarów magnetycznych wyznaczona zostaje zmiana entropii magnetycznej (rys. 4.15), która pozwala oszacować wydajność chłodniczą oraz maksymalną zmianę entropii magnetycznej, które są kilkukrotnie mniejsze od tych oszacowanych dla związków amorficznych w podrozdziale 4.1. Najbardziej interesujące z punktu widzenia tematyki rozprawy jest porównanie szerokości połówkowej piku zmiany entropii próbki $Y_{0.4}Gd_{0.6}Co_2$ otrzymanej metodą wirującego walca z tą wyznaczoną po jej wygrzaniu w temperaturze $700^{\circ}C$ (rys. 4.15.). Zdaniem Autorki szerokość ta jest zauważalnie mniejsza w przypadku próbki wygrzanej i prowadzi do zmniejszenia wydajności chłodniczej o około 13%. Tymczasem różnice między obiema krzywymi są trudne do zauważenia i są na poziomie niepewności statystycznej. Ponadto uważam, że takie porównanie powinno być wykonane dla każdej próbki $Y_{1-x}Gd_xCo_2$, bo dopiero ono pokazałoby wpływ nieporządku na właściwości magnetokaloryczne badanego układu.

Krzywe uniwersalne zmian entropii związków $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ przedstawione na rys. 4.16 potwierdzają, że uporządkowanie ferrimagnetyczne w tym układzie jest przejściem fazowym drugiego rodzaju. W niskich temperaturach Autorka dopatruje się wprawdzie jakościowych różnic między krzywymi (moim zdaniem jest to raczej efekt numeryczny) i przypisuje je wynikającemu z wprowadzonego celowo nieporządku strukturalnego sprzyjającemu formowaniu się szkła spinowego i „wzmocnieniu sprzężenia antyferromagnetycznego lub RKKY”. Pomijając fakt, że oddziaływanie RKKY ma charakter oscylacyjny i może prowadzić zarówno do antyferromagnetyzmu, jak i ferromagnetyzmu (to błędne sformułowanie jest powtórzone w rozprawie kilkakrotnie), nasuwa się pytanie, dlaczego równie duży rozrzut punktów na krzywych uniwersalnych poniżej temperatury uporządkowania nie jest widoczny w dużo bardziej strukturalnie nieuporządkowanych stopach amorficznych $Gd_{65}Fe_{15-x}Co_{5+x}Al_{10}X_5$?

Na zakończenie podrozdziału dotyczącego faz Lavesa $Y_{1-x}Gd_xCo_2$ Autorka konstruuje diagramy fazowe, które pokazują, jak zmieniają się parametry sieci, temperatura uporządkowania oraz parametry magnetokaloryczne wraz z zawartością gadolinu, a także formułuje wniosek, że właściwości magnetyczne i magnetokaloryczne tego układu wynikają głównie z wprowadzonego nieporządku, niejednorodności magnetycznej próbek oraz obecności oddziaływań dalekozasięgowych. Moim zdaniem zaprezentowane dane raczej nie pokazują wyraźnego wpływu nieporządku na parametry magnetokaloryczne, a diagramy fazowe wskazują dobitnie, że czynnikiem kluczowym jest zawartość gadolinu w próbce, czego konsekwencją jest oczywiście wzmocnienie oddziaływań dalekozasięgowych.

Część rozprawy poświęcona roztworom $Y_{1-x}Tb_xCo_2$ rozpoczyna się opisem wyników badań dyfrakcyjnych, po którym następuje opis wyników pomiarów namagnesowania w zależności od temperatury. Pani Pierunek słusznie zauważa wzrost temperatury uporządkowania ferrimagnetycznego wraz ze wzrostem zawartości terbu, ale zbyt dużą wagę przypisuje różnicom między krzywymi FC i ZFC (rys. 4.21), które są moim zdaniem przede wszystkim efektem domenowym. Dokładniej mówiąc, nie rozumiem, dlaczego w krzywych ZFC Autorka dopatruje się „obecności oddziaływań antyferromagnetycznych” i formowania się szkła spinowego, „dodatkowych sprzężeń pomiędzy jonami magnetycznymi i podsieciami magnetycznymi Co i Tb”, które mogą być spowodowane „wygenerowaniem nieporządku strukturalnego”. Anomaliom na krzywych $M(T)$ widocznym w reżimie ZFC za każdym razem w tej samej temperaturze (około 25 K) przypisałbym raczej uporządkowanie ferromagnetyczne niewielkiej ilości obcej fazy, prawdopodobnie niemożliwej do wykrycia metodami dyfrakcyjnymi.

Porównując wartości temperatur Curie związku $TbCo_2$ podane w literaturze dla próbek o różnej historii termicznej, Autorka zauważa, że nieporządek wprowadzony do struktury zwiększa temperaturę Curie tego związku, z czym nie można się nie zgodzić. Następnie analizuje odwrotność podatności magnetycznej związków $Y_{1-x}Tb_xCo_2$, ponownie stosując niepoprawnie prawo Curie-Weissa w obszarze uporządkowania ferrimagnetycznego (tj. próbując opisać nim krzywą Brillouina!) i otrzymując oczywiście błędne i zupełnie przypadkowe wartości momentów efektywnych. Ponadto twierdzi, że odwrotność podatności (nazwana zresztą błędnie namagnesowaniem) związku $Y_{0.8}Tb_{0.2}Co_2$ nie spada do zera, co sugeruje jej zdaniem wkład pochodzący od paramagnetyzmu Pauliego oraz wspomnianego wcześniej szkła spinowego. Jest rzeczą oczywistą, że w żadnej z badanych próbek ta wartość nie spada do zera (bo odwrotność liczby skończonej jest zawsze skończona), a zauważone różnice wynikają choćby z ograniczonej dokładności wyznaczenia zawartości Tb w próbce, o wpływie anizotropii magnetokrystalicznej nie wspominając.

Korzystając ze zmierzonych temperaturowych zależności namagnesowania Autorka wyznacza zmiany entropii magnetycznej, a z niej maksymalną zmianę entropii i szerokość połówkową piku. Co ciekawe, uzyskane wartości szerokości połówkowej są podobne do tych opublikowanych dla związku $\text{TbMn}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}$ (przy zmianie pola o 5 T jest to około 60 K w przypadku badanych roztworów w stosunku do 80 K w przypadku związku z manganem i żelazem). Również obliczona wydajność chłodnicza jest porównywalna z wydajnością innych faz Lavesa opartych na gadolinie i dysprozie. Bardzo interesującą obserwacją jest odwrotny efekt magnetokaloryczny zaobserwowany poniżej 25 K w próbkach o dużej zawartości Tb ($x = 0,8$ i $x = 1,0$). Autorka przypisuje go znanej z literatury przemianie strukturalnej w związku TbCo_2 , która zachodzi jednak poniżej T_c . Moim zdaniem może mieć to związek z obecnością postulowanej przeze mnie obcej fazy uporządkowanej ferromagnetycznie. Krzywe uniwersalne wyznaczone dla roztworów $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$ (rys. 4.26 oraz 4.27) potwierdzają, że uporządkowanie ferrimagnetyczne (czy też ferromagnetyczne) jest przejściem fazowym drugiego rodzaju. Widoczny w niskich temperaturach rozrzut punktów nie zaprzecza tej konkluzji. Zgadza się z tym, że w związku TbCo_2 można zauważyć wyraźne rozchodzenie się krzywych uniwersalnych poniżej T_c , choć uważam, że może to mieć związek ze wspomnianą wyżej przemianą strukturalną.

Bardzo cenne są opisane w dalszej kolejności wyniki pomiarów zmiennoprądowej podatności magnetycznej (rys. 4.28), które rzucają nowe światło na właściwości magnetyczne układu $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$. Po pierwsze potwierdzają one temperatury uporządkowania wyznaczone z tych ostatnich eksperymentów oraz ferrimagnetyczny (lub ferromagnetyczny) charakter tego uporządkowania we wszystkich badanych składach (również w $\text{Y}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{Co}_2$), a po drugie pokazują istnienie dodatkowego przejścia powyżej temperatury Curie, które to przejście Autorka przypisuje przemianie paramagnetycznej. Jest to propozycja interesująca, choć niewątpliwie wymaga potwierdzenia innymi metodami badawczymi. W niektórych próbkach widoczna jest dodatkowa anomalia w rzeczywistej części podatności w obszarze uporządkowanym, która wydaje się być stowarzyszona z wyraźną zależnością urojonej części podatności od częstości pola próbkującego (zwłaszcza w próbkach $\text{Y}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{Co}_2$ i TbCo_2), co jest wstępnie interpretowane jako wynik formowania się szkła spinowego lub innego porządku bliskozasięgowego. Takie wyjaśnienie nie budziłoby moich wątpliwości, gdyby to przede wszystkim rzeczywista część podatności pokazała ową zależność od częstości.

Zmiany ciepła właściwego wraz z temperaturą (rys. 4.30) wykazują wyraźne anomalie w temperaturach uporządkowania ferrimagnetycznego i potwierdzają tym samym dalekozasięgowy charakter tego uporządkowania w związkach $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$. (Szkoda, że pozostałe układy przedstawione w rozprawie nie zostały zbadane w ten sposób.) Wątpliwości budzą bardzo duże różnice w wartościach ciepła właściwego zmierzonego dla różnych próbek – jeśli eksperyment został przeprowadzony poprawnie, to wszystkie krzywe powinny różnić się tylko dodatkową anomalią na tle niemal identycznego wkładu pochodzącego od fononów i elektronów przewodnictwa. W przypadku próbki $\text{Y}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{Co}_2$ zostały ponadto przeprowadzone pomiary ciepła właściwego w polach magnetycznych, na podstawie których wyliczona została zmiana entropii magnetycznej jako funkcja temperatury. Warto podkreślić, że uzyskano bardzo dobrą zgodność tej ostatniej krzywej z wcześniejszym oszacowaniem na podstawie pomiarów namagnesowania. Uważam, że tego typu pomiary i analiza powinny być przeprowadzona również dla innych związków z tej serii.

Rozdział poświęcony układowi $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$ kończy się wnioskami podobnymi do tych sformułowanych w przypadku faz Lavesa z gadolinem, po którym następuje podsumowanie rozprawy (str. 91–93) wymieniające najważniejsze wyniki wykonanych eksperymentów oraz główne wnioski z przeprowadzonych obliczeń i analiz. Następująca po nim bibliografia liczy 152 pozycje, co świadczy o bardzo szczegółowym rozpoznaniu literatury przedmiotu przez Autorkę.

Podczas lektury zauważyłem sporą ilość pomyłek, błędów edytorskich, stylistycznych itp., których oczywiście nie sposób całkowicie uniknąć podczas pisania tak obszernego tekstu. Poniżej wymieniam te najważniejsze, przy czym przypisuję im dużo niższą wagę niż wcześniejszym uwagom merytorycznym.

1. Na str. 26 Autorka pisze, że „wraz ze spadkiem T podatność magnetyczna [paramagnetyka] maleje” (a jest odwrotnie).
2. Na rys. 2.3 (paramagnetyzm Pauliego) i 2.4 (efekt Stonera) kierunki spinów są nieprawidłowe (powinny być narysowane odwrotnie).
3. Na str. 28 dowiadujemy się, że „odwrotność podatności magnetycznej [w ferromagnetyku] gwałtownie wzrasta poniżej temperatury przemiany fazowej” (wzrasta namagnesowanie).
4. Autorka posługuje się dwoma układami jednostek (SI i cgs), co jest dopuszczalne, o ile jest się w tym konsekwentnym. Tymczasem Autorka często stosuje na jednym wykresie jednostkę magnetyczną emu

- w połączeniu z teslą. Ponadto tesłę stawia zamiennie przy symbolu natężenia pola magnetycznego H (niepoprawnie) i indukcji magnetycznej $\mu_0 H$ (poprawnie).
5. W liczbach dziesiętnych na wykresach można spotkać zarówno kropki (jak w języku angielskim), jak i przecinki (właściwe dla języka polskiego), co jest również brakiem konsekwencji.
 6. Na str. 58 znalazło się zabawne sformułowanie „zależność pola magnetycznego od zmian entropii magnetycznej” (to entropia zależy od pola) oraz pomyłkowe „poniżej temperatury przemiany fazowej w reżimie paramagnetycznym” (chodzi o obszar uporządkowany).
 7. Autorka używa określenia „stałe sieciowe”, podczas gdy nie są one stałe, bo zależą od temperatury i ciśnienia.
 8. Na str. 64 w 4 linijce od góry cytowana jest nieprawidłowa praca (39 zamiast 68).
 9. Zmiana entropii magnetycznej jest niekiedy narysowana ze znakiem ujemnym, a niekiedy odwrotnie, choć za każdym razem mamy do czynienia z konwencjonalnym (ujemnym) efektem magnetokalorycznym.
 10. Autorka stosuje określenie „dywergencja” (z ang. *divergence*) w znaczeniu „rozbieżność” w stosunku do krzywych. Jest to mało elegancka kalka językowa, ponieważ w fizyce dywergencja jest bardzo konkretnym operatorem pola wektorowego.
 11. Zdanie na str. 74 w 3 linijce od góry jest niezrozumiałe (prawdopodobnie niedokończone): „Wraz ze wzrostem koncentracji atomów Tb na analizowanych dyfraktogramach rentgenowskich (111) w okolicy $2\theta^\circ$.”
 12. Na rys. 4.23 jednostka odwrotności podatności (μ_B Oe/atom) jest niezrozumiała i niespotykana. Pomijając fakt, że magneton Bohra jest jednostką momentu magnetycznego, a Autorce zapewne chodziło o (atom Oe/ μ_B), to nie wiem, jakie ma ona znaczenie fizyczne i w jaki sposób ułatwia zrozumienie wykresu.
 13. Bardzo częstym sformułowaniem w rozprawie jest „zależność [czegoś] w funkcji temperatury”, co jest niestety bardzo powszechnym błędem polskich fizyków. Po pierwsze zależność to już jest funkcja („w zależności od temperatury”), a po drugie jeśli „coś jest funkcją czegoś”, to opisujemy to coś „jako funkcję czegoś”. „W funkcji” (we wzorze) może być co najwyżej człon, wyraz, błąd, operator itp.
 14. Bardzo liczne są błędy w Bibliografii; rzuca się w oczy brak lub błędnie podane numery stron w około 20 pozycjach. Autorka często podaje strony artykułów zaczynające się od 1, co jest praktykowane przez wiele wydawnictw, ale wymaga podania numeru artykułu.

Podsumowując, uważam że pani Natalia Pierunek podjęła się zbadania bardzo interesującego i złożonego problemu badawczego, jakim jest wpływ nieporządku na właściwości magnetokaloryczne wybranych układów. Słabą stroną rozprawy jest bardzo rozbudowana część wstępna i stosunkowo mała ilość wyników własnych Autorki (większość stanowią pomiary namagnesowania jako funkcji temperatury i opracowanie ich wyników, z niewielkim dodatkiem innych eksperymentów) oraz kilka poważnych błędów w opisie i analizie właściwości magnetycznych badanych próbek, które świadczą niestety o niezrozumieniu przez Doktorantkę kilku podstawowych zagadnień z zakresu fizyki magnetyków. Zastrzeżeń nie budzi natomiast synteza i charakterystyka próbek, analiza właściwości magnetokalorycznych oraz ich rozumienie, a uzyskane wyniki – choć stosunkowo nieliczne – są ważne z punktu widzenia badań magnetokalorycznych. Wartym dostrzeżenia jest też fakt opublikowania niektórych wyników w dwóch artykułach w zagranicznych czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym oraz ich prezentacja na międzynarodowych konferencjach naukowych.

W związku z powyższym stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa może być uznana za oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, a także wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydatki w zakresie fizyki ciała stałego oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Tym samym spełnia ona wymagania stawiane rozprawom doktorskim w Ustawie dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, oraz w Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 roku w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora. W związku z tym składam wnioszek do Rady Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu o przyjęcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie pani mgr Natalii Pierunek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Adam Pikuł