

Prof. dr hab. Janusz Dubowik

Instytut Fizyki Molekularnej PAN

W Poznaniu

RECENZJA

Pracy habilitacyjnej dra Jacka Ćwika

pt. *„Wpływ modyfikacji składu na właściwości*

magnetyczne i magnetokaloryczne wybranych roztworów

stałych o strukturze faz Lavesa”

oraz ocena Jego dorobku naukowego

Informacje ogólne o kandydacie jego działalności dydaktyczno-organizacyjnej

Dr Jacek Ćwik ukończył studia w 1999 roku na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej. Pracę dyplomową pt. „Odzysk złota i platynowców z koncentratu flotacyjnego na drodze ługowania cyjankowego” wykonał pod kierunkiem dra Tomasza Chmielewskiego. Po ukończeniu studiów kontynuował pracę jako asystent w Międzynarodowym Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur (SPMiNT) Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. W roku 2006 obronił pracę doktorską pt. „Struktura i właściwości fizyczne roztworów stałych $\text{HoNi}_2\text{-MNi}$ ($\text{M}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$)” wykonaną pod kierunkiem prof. dr hab. Tomasza Palewskiego. W tym samym roku Rada Naukowa Wydziału Chemii Politechniki Wrocławskiej nadała mu tytuł doktora nauk chemicznych. Od roku 2007 habilitant jest adiunktem w Międzynarodowym Laboratorium SPMiNT, a w roku 2013 awansował na stanowisko kierownika oddziału „Magnetyzmu” w tym Laboratorium.

Habilitant wielokrotnie przebywał za granicą na krótkich i dłuższych stażach naukowych. Nawiązał ścisłą współpracę z grupą prof. Nikitina z Uniwersytetu Moskiewskiego oraz prof. Burkhanova z Instytutu Metalurgii i Materiałoznawstwa im.

Bajkova Rosyjskiej Akademii Nauk w Moskwie. W roku 2008 habilitant odbył staż w grupie prof. Gutfleischa w Instytucie Ciała Stałego w Dreźnie. Po powrocie z Drezna kontynuował współpracę naukową z grupą prof. Burkhanova w badaniach związków lantanowców z pierwiastkami żelazowców w postaci poli- i monokrystalicznej. Za badania w tym zakresie habilitant otrzymał w roku 2014 grupową nagrodę za wybitne osiągnięcia naukowe w konkursie Polskiej Akademii Nauki i Rosyjskiej Akademii Nauk wspólnie z prof. Palewskim, prof. Drulisem, prof. Burkhanovem oraz dr Tereshiną. Habilitant jest aktywnym członkiem tzw. Grupy Smart Materials Lab, którą kieruje prof. Schultz z IFW w Dreźnie. Ostatnio habilitant kieruje tematem „Badania materiałów o znacznych efektach wywołanych polem magnetycznym” w Międzynarodowym Laboratorium SPMiNT.

Dr J. Ćwik prowadził aktywną działalność organizacyjną mającą na celu udoskonalenie i rozbudowę zaplecza badawczego Międzynarodowego Laboratorium SPMiNT. Największym osiągnięciem w tym zakresie jest stworzenie stanowiska umożliwiającego bezpośredni pomiar efektu magnetokalorycznego w unikalnym, wysokim zakresie pól magnetycznych do 15 T i z możliwością zastosowania ciśnienia na badane próbki. Niewątpliwie dr J. Ćwik wnosi duży, osobisty wkład w unowocześnieniu infrastruktury badawczej Międzynarodowego Laboratorium SPMiNT.

Ocena dorobku naukowego

Dorobek naukowy dra Jacka Ćwika, z wyłączeniem prac wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej, obejmuje 38 publikacji, z czego 25 prac zostało opublikowanych w czasopismach z baz JCR a 13 prac w innych czasopismach i wydawnictwach książkowych. Z wyjątkiem jednej pracy z roku 2014 (Ref. [21] w autoreferacie), są to prace współautorskie. W ponad połowie z nich habilitant jest pierwszym współautorem spośród kilku (od 3 do 5-ciu) współautorów. Pozostałe publikacje zawierają znacznie większą liczbę współautorów i swój wkład w przygotowanie tych publikacji habilitant ocenił na 10 - 30 %. Taka znaczna liczba współautorów wynika prawdopodobnie z faktu, że prace te powstawały w ramach szerokiej współpracy zagranicznej związanej ze specyfiką Międzynarodowego Laboratorium SPMiNT.

W okresie obejmującym lata przed uzyskaniem stopnia doktora w roku 2006, kandydat opublikował 9 prac naukowych. Po uzyskaniu stopnia doktora opublikował 16 prac naukowych w czasopismach z listy JCR – przeciętnie 2 prace rocznie. Są to czasopisma z

współczynnikiem wpływu (impact factor – IF) w przedziale od 0.3 o 2.5. Taka umiarkowana lecz stabilna aktywność publikacyjna daje habilitantowi sumaryczny IF około 46. Całkowita liczba cytowań jest na niskim poziomie, bo jedynie 66 (75 – według moich poszukiwań w bazie Web of Science), z tym że tylko 37 bez autocytowań. Należy jednak zwrócić uwagę, że dynamika cytowań w roku 2015 wzrosła do 19, podczas gdy w poprzednich latach oscylowała w przedziale 8 -12. Również indeks Hirscha wynosi tylko 5 i należy do dość niskich, jak na habilitację.

Tematyka prac stanowiących dorobek naukowy (z wyłączeniem prac wchodzących do habilitacji) obejmuje wyłącznie badania eksperymentalne dotyczące magnetyzmu stopów zawierających ziemie rzadkie krystalizujących w fazie Lavesa: efektu magnetokalorycznego i magnetooporu ze szczególnym uwzględnieniem zmian tych właściwości w wyniku podstawiania odpowiednimi ziemiami rzadkimi (RE). Z ciekawszych wyników uzyskanych przez habilitanta należy wymienić te, dotyczące wpływu podstawiania ziemiami rzadkimi roztworów stałych $(RE^1 RE^2)Co_2$ lub $(RE^1 RE^2)Ni_2$ i opublikowanych w INTERMETALICS (2011) i Journal of Alloys and Compounds (2008). Prace te były cytowane, odpowiednio 8 i 7 razy.

Dorobek naukowy obejmuje również prezentacje na konferencjach krajowych i zagranicznych (około 20), w tym 2 referaty ustne. Dr J. Ćwik był członkiem polsko-rosyjskiego zespołu, który uzyskał nagrodę w konkursie Polskiej Akademii Nauki i Rosyjskiej Akademii Nauk za wyniki wspólnych badań w roku 2014. Uczestniczył aktywnie, jako wykonawca, w szeregu projektów organizowanych głównie przez rosyjską fundację na rzecz badań podstawowych. Jest to prawdopodobnie związane z wiodącą rolą, jaką pełni Międzynarodowe Laboratorium SPMiNT w środowisku naukowym z krajów Europy Wschodniej zajmującym się badaniami materiałów magnetycznych.

Ocena pracy habilitacyjnej

Rozprawa habilitacyjna „*Wpływ modyfikacji składu na właściwości magnetyczne i magnetokaloryczne wybranych roztworów stałych o strukturze faz Lavesa*” dra Jacka Ćwika dotyczy eksperymentalnych badań właściwości pseudo-binarnych oraz wieloskładnikowych stopów $(RE_{1-x}RE'_x)Co_2$ oraz $(RE RE')_{1-x}Gd_xCo_2$ w celu znalezienia korelacji decydujących głównie o charakterze i wielkości efektu magnetokalorycznego w silnych polach magnetycznych. Całość rozprawy obejmuje 8 prac naukowych opublikowanych w

recenzowanych czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej. Z wyjątkiem trzech prac, są to prace współautorskie. Jednakże habilitant jest pierwszym współautorem wszystkich ośmiu prac. Należy więc wnioskować – co zostało zresztą potwierdzone w oświadczeniach współautorów – że wkład habilitanta był znaczący lub decydujący. Prace wchodzące w skład rozprawy opublikowane są w dobrych czasopismach specjalizujących się w inżynierii materiałowej: dwie prace w Journal of Alloys and Compounds oraz po jednej w INTERMETALLICS, Materials Chemistry and Physics, Journal of Solid State Chemistry, Physica Status Solidi, Journal of Low Temperature Physics oraz Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. Najciekawsze prace wchodzące w skład rozprawy habilitacyjnej to prace wymienione w spisie jako H2 oraz H8 opublikowane, odpowiednio w INTERMETALLICS oraz Journal of Solid State Chemistry. Ta ostatnia praca stanowi podsumowanie głównych rezultatów dwóch poprzednich prac. Wszystkie prace (H1 – H8) stanowią spójną całość habilitacji i dotyczą głównie badań wpływu modyfikacji składu na właściwości magnetyczne i magnetokaloryczne pseudo-binarnych stopów $(RE_{1-x}RE'_x)Co_2$ oraz czteroskładnikowych stopów typu $(RE,RE')_{1-x}Gd_xCo_2$ ze szczególnym uwzględnieniem kontroli temperatury Curie magnetycznego przejścia fazowego ferromagnetyk- paramagnetyk (FM-PM) i uzyskania optymalnego (tzn. maksymalnego i występującego we właściwym przedziale temperatur) efektu magnetokalorycznego (MCE).

W pracy H1 zbadano właściwości magnetyczne i magnetokaloryczne czteroskładnikowych roztworów stałych $Dy_{1-x}Gd_x(Co_{1-x}Ni_x)_2$ o strukturze faz Lavesa. Stwierdzono występowanie uporządkowania ferrimagnetycznego i zaniżony moment magnetyczny przypadający na jednostkę strukturalną (formula unit – f.u.) – $6 \mu_B/f.u.$ Przyczyny owego obniżenia namagnesowania przypisano ferrimagnetycznemu uporządkowaniu podsieci. Głównym wynikiem zawartym w tej pracy jest określenie magnetycznej przemiany fazowej FM-PM jako przejścia II rodzaju i związany z tym umiarkowany efekt magnetokaloryczny, który przypisano wygaszającemu działaniu związku $GdNi_2$.

Praca H2 dotyczy analizy właściwości magnetycznych i magnetokalorycznych roztworu stałego $Dy_{1-x}Er_xCo_2$. W tym układzie należało, zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi, oczekiwać magnetycznej przemiany fazowej I rodzaju. Szczegółowe pomiary magnetyczne w polach do 14 T potwierdziły te przewidywania. Poniżej temperatury Curie stwierdzono występowanie zaniżonego momentu magnetycznego $\sim 7 \mu_B/f.u.$, który powiązano z obecnością ferrimagnetycznego uporządkowania podsieci Co w stosunku do podsieci RE.

Analiza wyników pomiarów magnetycznych i ciepła właściwego pozwoliła na wyznaczenie zmiany entropii magnetycznej i określenie wielkości efektu magnetokalorycznego, która okazała się porównywalna z przewidywaniami teoretycznymi. Maksymalna wartość adiabaticznej zmiany temperatury $\Delta T_{ad} = 3$ K uzyskano dla stopu $Dy_{0.7}Er_{0.3}Co_2$.

W pracy H3 zbadano wpływ podstawiania holmu (Ho) przez erb (Er) w związkach $Ho_{1-x}Er_xCo_2$, a więc podobnie jak w pracy H2 starano się wyjaśnić rolę, jaką spełnia Er w modyfikacji właściwości magnetycznych i magnetokalorycznych dla układów typu $RECo_2$ krystalizujących w regularnej fazie Lavesa. W odróżnieniu od poprzednich prac, w pracy H3 udało się ściśle przyporządkować obserwowane wartości namagnesowania nasycenia jako wynikające z ferrimagnetycznego sprzężenia podsieci Co z podsieciami ziem rzadkich. Stwierdzono, że wartości namagnesowania nasycenia zmniejszają się wraz ze wzrostem zawartości Er z $\mu_S = 7.4 \mu_B/f.u.$ dla $x=1$ do $6.7 \mu_B/f.u.$ dla $x=0.5$. Wykazano również, że w całym zakresie stężeń badane związki charakteryzują się magnetycznym przejściem fazowym I rodzaju. Na podstawie termodynamicznych relacji Maxwella określono zmiany entropii i stwierdzono, że zastępowanie Ho przez Er powoduje nieznaczny wzrost ΔS_{mag} do wartości 5.4 J/mol K dla $x=0.4$ w zakresie temperatur $50 - 75$ K.

Praca H4 stanowi kontynuację poprzedniej pracy. Tym razem autorzy skupili się na zbadaniu efektu magnetokalorycznego stopów $Ho_{1-x}Er_xCo_2$ przy pomocy bezpośrednich pomiarów ciepła właściwego w szerokim zakresie temperatur. Analiza wyników tych pomiarów pozwoliła wyznaczyć wkład magnetyczny $C_{mag}(T)$ do całkowitego ciepła właściwego $C_P(T)$, a zmiany $C_{mag}(T)$ w wyniku przyłożenia pola magnetycznego rzędu 2 T pozwoliły wyznaczyć istotną dla charakteryzacji efektu magnetokalorycznego wielkość adiabaticznej zmiany temperatury ΔT_{ad} rzędu $5 - 7$ K. W pracy tej potwierdzono również występowanie reorientacji spinowej w temperaturach $20-45$ K wynikającej ze sprzężenia podsieci RE i Co.

W pracy H5 kontynuowano eksperymenty dotyczące wpływu podstawiania jednej (Dy) ziemi rzadkiej przez drugą (Ho) w roztworach stałych $Dy_{1-x}Er_xCo_2$ na ich magnetyzm i efekt magnetokaloryczny. Podobnie jak w poprzednich pracach, wykonano badania strukturalne, magnetyczne i termiczne. Uzyskane wyniki są w znacznej mierze analogiczne do otrzymanych w trzech poprzednich pracach, włączając efekt związany z reorientacją spinową, a właściwości magnetokaloryczne w zakresie temperatur $100 - 135$ K ze zmianami ΔT_{ad}

rzędu 3 K w polu 2 T nie różnią się istotnie od wartości uzyskanych we wcześniejszych pracach.

Kolejne dwie prace H6 i H7 dotyczą badań efektu będącego przedmiotem zainteresowań habilitanta w stopach czteroskładnikowych, w których podsieci ziem rzadkich RE (Dy) i RE'(Ho, Er) zastępowano częściowo atomami gadolinu Gd. Przedmiotem badań były więc roztwory stałe $(RE_{0.9} RE'_{0.1})_{1-x} Gd_x Co_2$. Stosując analogiczną, znaną z poprzednich prac, metodykę zbadano zmiany właściwości fizycznych związane z wprowadzaniem atomów Gd. Zaobserwowano istotne zwiększenie temperatury przemiany magnetycznej (aż do 183 K dla $x=0.15$) stowarzyszone jednak ze zmianą charakteru przemiany – z I do II rodzaju dla układów wzbogaconych w Gd. W obu przypadkach zmiana charakteru przemiany skutkuje spadkiem wartości ΔS_{mag} . Pomimo tego, w pracy H6 sugeruje się, że badane stopy mogą stanowić atrakcyjne materiały do zastosowań w chłodziarkach magnetycznych w zakresie temperatur 130 – 210 K.

Ostatnia praca H8 stanowi w zasadzie podsumowanie prowadzonych przez habilitanta badań nad magnetyzmem i efektem magnetokalorycznym związków wieloskładnikowych $(RE_{0.9} RE'_{0.1})_{1-x} Gd_x Co_2$ o strukturze faz Lavesa. Są one uzupełnione o wyniki dotyczące układu $(Ho_{0.9} Er_{0.1})_{1-x} Gd_x Co_2$ ($x=0.0 - 0.15$). Ponieważ praca ta w zasadzie opisuje uzyskane już wcześniej uzyskane wyniki (między innymi, zebrane w pracy w postaci tabeli), nie będzie szerzej omawiana w niniejszej recenzji. Istotnym nowym elementem tej pracy jest stwierdzenie, że w kontekście maksymalizacji efektu magnetokalorycznego najlepszym układem jest $(Ho_{0.9} Er_{0.1})_{1-x} Gd_x Co_2$, dla którego maksymalna wartość $\Delta T_{ad}=3$ K z izotermiczną zmianą entropii $\Delta S_{mag}(T)=12$ J/kg K w okolicy 90 K.

Opisane powyżej rezultaty badań habilitanta stanowią spójną całość. Niewątpliwie mocnym punktem rozprawy habilitacyjnej jest bardzo szczegółowa analiza wykonanych badań eksperymentalnych mających na celu zbadanie wpływu podstawiania pseudo-binarnych i wieloskładnikowych roztworów stałych o strukturze faz Lavesa na:

- temperaturę porządkowania magnetycznego T_C ;
- charakter przejść magnetycznych – I lub II rodzaju;
- wartości ΔS_{mag} i ΔT_{ad} w roztworach stałych $(RE_{0.9} RE'_{0.1})_{1-x} Gd_x Co_2$;
- określenie przydatności tych stopów dla ewentualnego wykorzystania w urządzeniach wykorzystujących chłodzenie magnetyczne.

Biorąc pod uwagę wkład pracy związany z syntezą bardzo dużej liczby próbek, jakości uzyskanych wyników oraz ich szczegółowej analizy, rozprawa habilitacyjna dra Jacka Ćwika nie budzi zastrzeżeń. Uzyskano szereg interesujących wyników poszerzających wiedzę o magnetyzmie wieloskładnikowych stopów typu $(RE_{1-x}RE'_x)Co_2$ oraz $(RE RE')_{1-x}Gd_xCo_2$.

Pewne zastrzeżenia budzi natomiast monotony sposób, w jaki opisane zostały wyniki badań w poszczególnych pracach. Szereg fragmentów tekstu opisujących zastosowane procedury pomiarowe lub sposób interpretacji rezultatów badań jest w pracach stanowiących rozprawę habilitacyjną powielane w sposób, który określił bym „mechanicznym”. Nie świadczy to dobrze o dbałości habilitanta w sposobie prezentacji uzyskanych wyników badań. Być może jest to związane z charakterem rozprawy – jest ona bowiem poświęcona typowym badaniom materiałowym w zakresie inżynierii materiałowej. Biorąc pod uwagę wszystkie uwagi pozytywne, jak i krytyczne, uważam że rozprawa ta spełnia wymogi stawiane pracom habilitacyjnym w zakresie danej dyscypliny naukowej, a uzyskane wyniki stanowią istotny wkład dla zrozumienia właściwości wieloskładnikowych stopów zawierających ziemie rzadkie ze szczególnym uwzględnieniem ich przydatności do ewentualnego wykorzystania w chłodziarkach magnetycznych wykorzystujących efekt magnetokaloryczny.

Wniosek końcowy

Przedstawione powyżej uwagi krytyczne, jak i pozytywne pozwalają stwierdzić, że zarówno rozprawa habilitacyjna, jak i pozostały dorobek naukowy dra Jacka Ćwika spełniają wymagania stawiane przez Ustawę o Stopniach i Tytule Naukowym. Odkrycie gigantycznego efektu magnetokalorycznego w $Gd_5Si_2Ge_2$, $LaFe_{13-x}Si_x$ i $MnFeP_{1-x}As_x$ itd. doprowadziło do znacznego wzrostu zainteresowania materiałami magnetycznymi, w których realizuje się przemiana magnetyczna I rodzaju skutkująca znaczną zmianą entropii w wąskim przedziale temperatur. W swoich pracach dr Jacek Ćwik uzyskał szereg wartościowych wyników a tematyka tych prac, chociaż przedstawiona w dość monotony sposób, obejmuje niewątpliwie aktualne zagadnienia związane z zastosowaniem efektu magnetokalorycznego. Dlatego też pozytywnie oceniam rozprawę habilitacyjną i całość dorobku naukowego dra Jacka Ćwika. Jednocześnie wnoszę o dopuszczenie dra Jacka Ćwika do dalszych etapów postępowania habilitacyjnego.

Poznań, 11.11.2015

Prof. dr hab. Janusz Dubowik

