

**Niskotemperaturowe właściwości magnetyczne i magnetokaloryczne  
trójskładnikowych materiałów na bazie metali ziem rzadkich**

Karol Synoradzki

**Instytut Fizyki Molekularnej, Polska Akademia Nauk**

**Poznań, 2023**

# AUTOREFERAT

## 1. Imię i nazwisko

Karol Synoradzki

## 2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

Dyplom doktora nauk fizycznych 2015 r., Instytut Fizyki Molekularnej, Polska Akademia Nauk

Tytuł pracy: *Własności magnetyczne, elektryczne i termodynamiczne związków*

*Ce(Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Mn<sub>y</sub>Al<sub>1-y</sub>*

promotor: prof. dr hab. Tomasz Toliński

recenzenci: prof. dr hab. Andrzej Szytuła

prof. dr hab. Andrzej Ślebarski

praca z wyróżnieniem

Studia podyplomowe 2011 r., Metody Informacyjne w Mechatronice, Politechnika Poznańska, Wydział Elektryczny

Dyplom magistra inżyniera 2010 r., Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Technicznej

Tytuł pracy: *Badania własności strukturalnych i magnetycznych wybranych związków manganu*

promotor: prof. dr hab. Tomasz Toliński

## 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Adiunkt, Instytut Fizyki Molekularnej, Polska Akademia Nauk,

01.03.2015 - obecnie

Adiunkt/Postdoc, Centrum NanoBioMedyczne, Uniwersytet Adama Mickiewicza,

01.09.2019 – 31.08.2020

Zatrudnienie w ramach grantu FNP FirstTeam (POIR.04.04.00-00-28CE/16-00)

kierownik: dr hab. Mikołaj Lewandowski, prof. UAM

Adiunkt/Postdoc, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk,

01.09.2016 - 31.08.2019

Zatrudnienie w ramach grantu NCN Maestro (2015/18/A/ST3/00057)

kierownik: prof. dr hab. Dariusz Kaczorowski

## 4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy.

### 4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

**Niskotemperaturowe właściwości magnetyczne i magnetokaloryczne trójskładnikowych materiałów na bazie metali ziem rzadkich**

#### 4.2. Publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

- [H1] **K. Synoradzki**, *Spin-Glass Behavior in  $\text{LaCu}_4\text{Mn}$  Compound*, Acta Physica Polonica A 131 (2017) 1024–1026. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.1024>
- [H2] **K. Synoradzki**, K. Ciesielski, D. Kaczorowski, *Magnetocaloric Effect in Antiferromagnetic Half-Heusler Alloy  $\text{DyNiSb}$* , Acta Physica Polonica A 133 (2018) 691–693. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.691>
- [H3] **K. Synoradzki**, *Magnetocaloric effect in antiferromagnetic  $\text{TmNiSn}$  compound*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 482 (2019) 219–223. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.03.064>.
- [H4] **K. Synoradzki**, D. Das, A. Frąckowiak, D. Szymański, P. Skokowski, D. Kaczorowski, *Study on magnetocaloric and thermoelectric application potential of ferromagnetic compound  $\text{CeCrGe}_3$* , Journal of Applied Physics 126 (2019) 075114. <https://doi.org/10.1063/1.5107450>
- [H5] **K. Synoradzki**, P. Nowotny, P. Skokowski, T. Toliński, *Magnetocaloric effect in  $\text{Gd}_5(\text{Si,Ge})_4$  based alloys and composites*, Journal of Rare Earths 37 (2019) 1218–1223. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.02.008>
- [H6] **K. Synoradzki**, *Magnetocaloric effect in spin-glass-like  $\text{GdCu}_4\text{Mn}$  compound*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 546 (2022) 168857. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168857>
- [H7] **K. Synoradzki**, P. Skokowski, Ł. Frąckowiak, M. Koterlyn, J. Sebesta, D. Legut, T. Toliński, *Ferromagnetic  $\text{CeSi}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}$  alloy: Study on magnetocaloric and thermoelectric properties*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 547 (2022) 168833. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168833>
- [H8] **K. Synoradzki**, P. Skokowski, Ł. Frąckowiak, M. Koterlyn, T. Toliński, *Magnetocaloric properties in cryogenic temperature range of ferromagnetic  $\text{CeSi}_{1.3}\text{Ga}_{0.7}$  alloy*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 547 (2022) 168886. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168886>
- [H9] **K. Synoradzki**, A. Frąckowiak, D. Szewczyk, T. J. Bednarchuk, D. Das, D. Kaczorowski, *Magnetic, magnetocaloric and thermoelectric properties of  $\text{NdCrGe}_3$* , Journal of Alloys and Compounds. 967 (2023) 171713. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171713>
- [H10] **K. Synoradzki**, *Low-temperature magnetic and magnetocaloric properties of orthorhombic  $\text{DyNiSn}$* , Physica B: Condensed Matter. 669 (2023) 415300. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.415300>

Oświadczenia współautorów określające indywidualny wkład każdego z nich w powstanie części z wyżej wymienionych publikacji znajdują się w załączniku 7. Kopie publikacji z cyklu [H1-H10] stanowią załącznik 8.

#### 4.3. Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

##### Wstęp i motywacja

Materiały magnetyczne odgrywają kluczową rolę w licznych nowoczesnych technologiach, co sprawia, że są nieodzowne dla rozwoju społeczeństwa, przemysłu oraz badań naukowych. Ich unikalne właściwości i zastosowania mają istotny wpływ na różne aspekty naszego codziennego życia i światowej gospodarki. Materiały magnetyczne wykorzystywane są jako magnesy trwałe, nośniki pamięci, sensory, aktuatory, nośniki leków, czy czynnik roboczy w chłodziarkach i generatorach magnetycznych, które do działania wykorzystują efekt magnetokaloryczny (MCE). Rozwój technologii sprawia, że **zapotrzebowanie na nowe materiały magnetyczne będzie systematycznie rosło**, dlatego tak ważne jest żeby szukać nowych materiałów, badać ich właściwości magnetyczne i określać potencjał aplikacyjny [1].

Badaniem materiałów magnetycznych zajmuję się od początku swojej kariery naukowej. W pracy magisterskiej badałem właściwości magnetyczne wybranych związków na bazie Mn. Ten temat później kontynuowałem w ramach pracy doktorskiej. W czasie doktoratu mój ówczesny promotor prof. dr hab. Tomasz Toliński zainteresował mnie zjawiskiem magnetokalorycznym.

Efekt magnetokaloryczny (MCE) to zjawisko polegające na zmianie temperatury materiału magnetycznego pod wpływem zmiany pola magnetycznego [2]. W ostatnich 10 latach w prasie naukowej publikowano średnio ponad 600 artykułów rocznie na temat tego zjawiska i materiałów w których występuje. Badanie materiałów magnetokalorycznych jest **zajęciem interdyscyplinarnym** i wzbudza zainteresowanie nie tylko fizyków ale również chemików, inżynierów materiałowych, inżynierów mechaników i elektrotechników.

Odkrycie MCE przypisuje się naukowcom P. Weissowi i A. Piccardowi, którzy w 1917 zaobserwowali zmianę temperatury pod wpływem pola magnetycznego w czystym niklu [3]. Zarejestrowany wzrost temperatury Ni był stosunkowo nieduży i wynosił  $0,7^{\circ}\text{C}$  w temperaturze  $354^{\circ}\text{C}$  przy zmianie pola magnetycznego o 1,5 T. W 1926 roku, niezależnie od siebie P. Debye i W.F. Giauque wykorzystali MCE do osiągnięcia ekstremalnie niskich temperatur poniżej 1 K. Osiągnęli to wykorzystując paramagnetyczną sól siarczanu gadolinu  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Przez pół wieku było to jedyne zastosowanie tego zjawiska. Wykorzystanie MCE do chłodzenia w zakresie temperatury pokojowej zostało zademonstrowane w 1976 roku przez G. Browna, który skonstruował i opatentował chłodziarkę wykorzystującą MCE. Urządzenie to wykorzystywało czysty gadolin jako materiał roboczy i pozwalało osiągnąć temperaturę  $-1^{\circ}\text{C}$  [4]. Ogromny rozwój badań nad MCE i materiałami do budowy chłodziarek magnetycznych został na nowo ożywiony w latach 90. XX wieku po odkryciu tzw. gigantycznego efektu magnetokalorycznego (GMCE) w związku  $\text{Gd}_5(\text{Si,Ge})_4$  przez V.K. Pecharsky'ego i K.A. Gschneidnera [5]. Od tamtej pory ilość materiałów magnetokalorycznych i prototypów chłodziarek znacznie wzrosła. Wraz z rozwojem badań naukowych rozpędu nabrały również prace nad produktami komercyjnymi. W 2015 roku na targach Elektroniki konsumenckiej (CES) w Las Vegas konsorcjum firm BASF, Haier i Astronautics zaprezentowało w pełni działającą lodówkę do przechowywania wina. Urządzenie pozwalało uzyskać i utrzymać temperaturę  $12^{\circ}\text{C}$ . Materiałem roboczym był związek  $\text{MnFe}(\text{P,Si})$ , a czynnikiem przenoszącym ciepło była woda. Swoje projekty chłodziarek rozwijają również inne firmy, np. francuska firma Magnoric, angielska Camfridge, czy niemiecka Magnotherm. Ostatnia

z wymienionych firm powiązana jest z prof. Oliverem Gutfleischem z Darmstadt w Niemczech, który prowadzi jedną z najsilniejszych grup naukowych badających materiały magnetokaloryczne.

Chłodziarki magnetyczne uznaje się jako urządzenia, które w przyszłości będą stosowane masowo. W porównaniu do klasycznych, powszechnie stosowanych chłodziarek kompresorowych, chłodziarki magnetyczne mają wiele zalet. Po pierwsze, nie wykorzystują niebezpiecznych dla środowiska substancji, jak chlorofluorowęglowodór (CFC), który odpowiedzialny jest za niszczenie warstwy ozonowej, czy wodorochlorofluorowęglowodory (HCFC), które przyczyniają się do wzrostu efektu cieplarnianego. Po drugie, badania na prototypach pokazują, że sprawność lodówek magnetycznych może być o 40-50% wyższa niż sprawność klasycznych lodówek [6]. Po trzecie, konstrukcja lodówek magnetycznych sprawia, że są one ciche i nie wibrują, zwiększając komfort użytkowania. Wszystko to sprawia, że chłodziarki magnetyczne są interesującą alternatywą dla klasycznych lodówek. Ich masowe zastosowanie może doprowadzić do **istotnych zmian w społeczeństwie**, dlatego badanie materiałów do ich budowy jest tak istotne.

Chłodziarki magnetyczne mogą być używane w szerokim zakresie temperatur, od temperatury pokojowej do bardzo niskich temperatur. Można sobie wyobrazić urządzenia chłodzące pozwalające na wykonanie pomiarów od temperatury pokojowej do poziomu milikelwinów bez użycia ciekłego helu i chłodziarek rozcieńczalnikowych. Odpowiednio dobrane materiały pozwoliłyby na zbudowanie chłodziarki magnetycznej, która osiągałaby praktycznie dowolnie niską temperaturę. Chłodziarki magnetyczne pracują z wysoką stabilnością i niezawodnością, dlatego mogą być stosowane w wielu podstawowych i zaawansowanych obszarach badań naukowych, w tym w spintronice, komputerach kwantowych, czujnikach niskich temperatur, czy w badaniach przestrzeni kosmicznej [7]. Dużym zainteresowaniem cieszy się koncepcja **budowy skraplarek bazujących na MCE do skraplania istotnych z punktu gospodarczego gazów** np. wodoru ( $H_2$ ) [8], helu (He) [9], czy gazu naturalnego (LN) [10]. Jednak nadal istnieje duża przepaść między podstawowymi materiałami na etapie opracowywania laboratoryjnego a zastosowaniami możliwymi do praktycznego zrealizowania.

Wielkość MCE w danym materiale magnetycznym przede wszystkim opisuje się za pomocą dwóch parametrów: izotermicznej zmiany entropii ( $\Delta S_m$ ) i adiabatycznej zmiany temperatury ( $\Delta T_{ad}$ ). Wartości obu parametrów można zmierzyć metodami bezpośrednimi, ale wymaga to skorzystania z odpowiednio skonstruowanych urządzeń [11,12], dlatego najczęściej wartości tych parametrów wyznacza się z metod pośrednich, wykorzystując do tego dość powszechną aparaturę badawczą. Najpopularniejsza z nich polega na pomiarze krzywych namagnesowania ( $M$ ) w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego ( $\mu_0 H$ ) w izotermalnych warunkach ( $T = \text{const.}$ ). Takie pomiary można wykonać na magnetometrze (np. z wibrującą próbką). Wówczas wartość ( $\Delta S_m$ ) można wyznaczyć z poniższej zależności:

$$\Delta S_m(T, \mu_0 H) = \int_0^{\mu_0 H^{max}} \frac{\partial M(T, \mu_0 H)}{\partial T} d\mu_0 H. \quad (1)$$

Do wyznaczenia parametrów MCE można wykorzystać również pomiary ciepła właściwego ( $C_p$ ) w funkcji temperatury i pola magnetycznego [11]. Tego typu pomiary są rzadziej spotykane w literaturze, ale pozwalają na wyznaczenie obu najważniejszych parametrów  $\Delta S_m$  i  $\Delta T_{ad}$ , zgodnie ze wzorami [11]:

$$\Delta S_m(T)_{\mu_0 \Delta H} = \int_0^T \frac{C_p(T, \mu_0 H) - C_p(T, 0)}{T} dT = [S_m(T, \mu_0 H) - S_m(T, 0)]. \quad (2)$$

$$\Delta T_{ad}(T)_{\mu_0 \Delta H} = [T(S_m, \mu_0 H) - T(S_m, 0)]. \quad (3)$$

Wartość MCE można również wyznaczyć z pomiarów oporu elektrycznego, ale jest to bardzo rzadko spotykane w literaturze [13].

Poza tymi dwoma podstawowymi parametrami w literaturze używa się kilku kolejnych współczynników dobroci, które determinują przydatność danego materiału do zastosowań. Pierwszy z tych parametrów to wydajność czynnika chłodniczego (ang. *refrigerant capacity*). Wartość tego parametru określa ile energii w postaci ciepła dany materiał jest w stanie przetransportować od zimnego ( $T_L$ ) do ciepłego ( $T_H$ ) końca, i jest zdefiniowany jako [2]:

$$q = \int_{T_L}^{T_H} \Delta S_m(T, \mu_0 \Delta H) . \quad (4)$$

W literaturze najczęściej spotyka się wartość  $q$  wyznaczaną w ramach przybliżenia [2]:

$$RCP = |\Delta S_m|^{MAX} \Delta T_{FWHM} , \quad (5)$$

wówczas nazywany jest względną mocą chłodniczą (ang. *relative cooling power* - RCP). W powyższym wzorze  $|\Delta S_m|^{MAX}$  to maksymalna zarejestrowana wartość  $\Delta S_m(T)$ , a  $\Delta T_{FWHM}$  to szerokość pików w połowie wysokości maksimum  $\Delta S_m(T)$ . Dzięki takiej definicji określenie wartości RCP można łatwo odczytać z wykresu i porównać dla różnych materiałów. Kolejnym parametrem pozwalającym określić wydajność materiału magnetokalorycznego jest uśredniona temperaturowo zmiana entropii (ang. *temperature averaged entropy change* -TEC), która wyraża się następującym wzorem [14]:

$$TEC(\Delta T_{lift}) = \frac{1}{\Delta T_{lift}} \max_{T_{mid}} \left\{ \int_{T_{mid}-\Delta T_{lift}/2}^{T_{mid}+\Delta T_{lift}/2} \Delta S_m(T) dT \right\} . \quad (6)$$

Wartość TEC jest obliczana w zakresie temperatur,  $\Delta T_{lift}$ , w którym materiał ma optymalną wartość  $\Delta S_m(T)$  dla danej wartości  $\mu_0 \Delta H$ . Wartość temperatury  $T_{mid}$  jest wybierana poprzez zbadanie dostępnych danych  $\Delta S_m(T)$  i wybranie wartości, dla których wartość  $TEC(\Delta T_{lift})$  jest maksymalna dla danego  $\Delta T_{lift}$ . Procedura obliczania TEC jest podobna jak w przypadku oceny maksymalnego iloczynu energii magnesu trwałego  $BH_{MAX}$ . Poza wyżej wymienionymi parametrami, w literaturze można znaleźć inne parametry, które są jednak rzadziej stosowane i nie przyjęły się w szerszym gronie naukowców badających materiały magnetokaloryczne [14].

MCE można zaobserwować w wielu materiałach magnetycznych. Jednak nie każdy materiał magnetyczny będzie się nadawał do zastosowania go w chłodziarce magnetycznej. Znana z literatury grupa materiałów magnetycznych i magnetokalorycznych jest ogromna [15–17]. Materiały magnetokaloryczne do zastosowań muszą spełniać wiele różnych wymogów, sama duża wartość  $\Delta S_m$  czy  $\Delta T_{ad}$  nie jest wystarczająca. Poniżej znajduje się lista właściwości jakimi powinien charakteryzować się dobry materiał magnetokaloryczny [18,19]:

- duży moment magnetyczny,
- temperatura przejścia magnetycznego bliska punktu pracy,
- brak pętli histerezy magnetycznej i temperaturowej,
- niskie ciepło właściwe,
- wysokie przewodnictwo cieplne,
- duży opór elektryczny,
- łatwość wytwarzania i obróbki mechanicznej,
- nietoksyczność,
- stabilność chemiczna, termiczna i mechaniczna,
- niska cena ( $< 100$  \$/kg).

Powyższe właściwości powinny być brane pod uwagę w badaniach materiałów pod kątem efektu magnetokalorycznego i możliwości jego zastosowania. Wśród najlepszych materiałów magnetokalorycznych, przewidzianych do zastosowań w temperaturze pokojowej, można wymienić

takie materiały jak: Gd [4],  $\text{Gd}_5(\text{Si,Ge})_4$  [5],  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}\text{H}_y$  [20],  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  [21,22], FeRh [23], MnAs [24], stopy Heuslera Mn-Ni-In [25], Mn-Co-Ge [26,27], Mn-Fe-P-As [28], czy tlenki  $\text{ABO}_3$  o strukturze perowskitowej [29,30]. Natomiast w przypadku zastosowań niskotemperaturowych lepszymi właściwościami charakteryzują się różnego rodzaju materiały na bazie metali ziem rzadkich [31,32].

### **Cel naukowy wraz z uzasadnieniem wyboru prac stanowiących osiągnięcie naukowe**

Przedstawiony cykl publikacji powstał od momentu uzyskania przeze mnie stopnia doktora nauk fizycznych, i skupia się na **właściwościach magnetycznych i magnetokalorycznych wybranych trójskładnikowych materiałów (związków międzymetalicznych, stopów i kompozytów)** na bazie metali ziem rzadkich. Dużo uwagi poświęciłem również właściwościom strukturalnym, które mają istotny wpływ na pozostałe właściwości fizyczne. Prace powstawały w macierzystym Instytucie Fizyki Molekularnej (IFM) PAN, podczas i po zakończeniu stażu podoktorskiego w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych (INTiBS) PAN we Wrocławiu. Wszystkie publikacje poświęcone są poszukiwaniu nowych materiałów magnetycznych do zastosowań w budowie chłodziarek magnetycznych mających działać w szerokim zakresie temperatur. Prace mają **charakter interdyscyplinarny** z pogranicza fizyki materii skondensowanej i inżynierii materiałowej. Wspólny dla wszystkich prac problem badawczy brzmi: **Jaki potencjał aplikacyjny dla budowy urządzeń chłodniczych w szerokim zakresie temperatur w oparciu o efekt magnetokaloryczny mają wybrane materiały na bazie pierwiastków ziem rzadkich?** Dobrych właściwości magnetokalorycznych szukałem wśród ferromagnetyków, antyferromagnetyków, i materiałów wykazujących zachowanie typu szkła spinowego. W kontekście tego zagadnienia badawczego postawiłem hipotezę, że: **Wybrane materiały mają duży potencjał aplikacyjny w kontekście budowy chłodziarek magnetycznych opartych o efekt magnetokaloryczny.**

**Główny cel prac to zbadanie efektu magnetokalorycznego i określenie potencjału aplikacyjnego wybranych materiałów magnetycznych.** Częstkowe cele dla wszystkich prac, w przedstawianym cyklu, można sformułować następująco:

- zbadanie właściwości strukturalnych:  
określenie struktury krystalograficznej i jej parametrów, wyznaczenie gęstości, rzeczywistego składu chemicznego;
- określenie właściwości magnetycznych:  
określenie typu uporządkowania magnetycznego, opisanie mechanizmów fizyczny odpowiedzialnych za dane właściwości, określenie rodzaju przejścia fazowego, wyznaczenie temperatury przejścia magnetycznego, momentu efektywnego i nasycenia, temperatury paramagnetycznej Curie-Weissa;
- wyznaczenie efektu magnetokalorycznego:  
wyznaczenia wartości zmiany entropii magnetycznej, adiabatycznej zmiany temperatury, względnej mocy chłodniczej, wyznaczenie parametrów krytycznych.

Powyższe cele zostały osiągnięte za pomocą **metod eksperymentalnych fizyki ciała stałego**. Wykorzystano takie techniki pomiarowe jak:

- proszkowa dyfrakcja rentgenowska (XRD),
- skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM),
- pomiar gęstości metodą Archimedesesa,
- spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (EDS),

- magnetometria z wibrującą próbką (VSM),
- magnetometria zmiennoprądowa (ACMS),
- pomiar ciepła właściwego,
- pomiar oporu elektrycznego.

Dla wybranych materiałów wykonałem również pomiary efektu termoelektrycznego, ponieważ jest to alternatywne zjawisko istotne w zastosowaniach chłodniczych i znajduje się w kręgu moich zainteresowań naukowych. Pomiary i badania prowadziłem na próbkach polikrystalicznych otrzymywanych metodami topienia w łuku elektrycznym lub topienia indukcyjnego. Dla niektórych próbek stosowałem proces wygrzewania w wysokich temperaturach w celu poprawienia jednorodności próbek oraz pozbycia się niechcianych faz. Następnie, stosując różne modele empiryczne opisywałem otrzymane wyniki w celu wyznaczenia wartości parametrów fizycznych, które pozwalały scharakteryzować oraz przypisać badane stopy do różnych klas materiałów. Wartości parametrów charakterystycznych dla MCE porównywałem z tymi dla innych materiałów znanych z literatury.

### Szczegółowy opis prac z cyklu

Prezentowany cykl składa się z 10 publikacji, które można podzielić na 5 grup w zależności od składu chemicznego i struktury krystalograficznej badanych materiałów. Dla każdej z badanych grup materiałów istniały przesłanki fizyczne sugerujące pojawienie się znacznego MCE lub jego wzmocnienie. Poniżej opisałem prace zgodnie z tym podziałem.

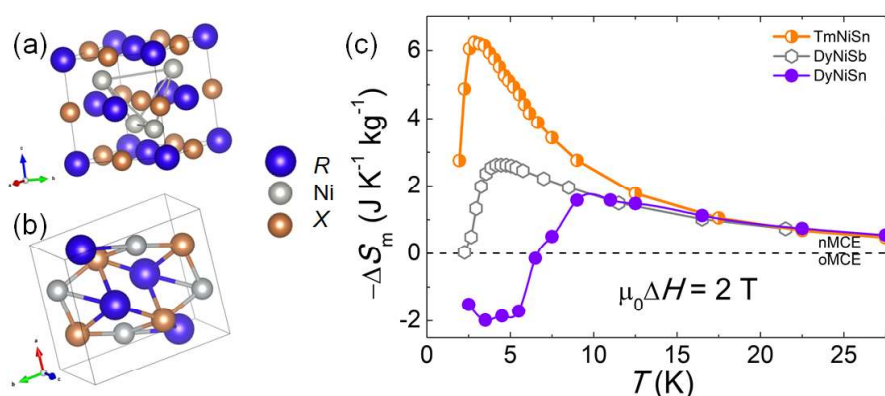
Pierwsza grupa badanych materiałów to trójskładnikowe związki międzymetaliczne o ogólnym wzorze  $RNiX$ , gdzie  $R$  - metal ziemi rzadkiej,  $X$  - metaloid, które w zależności od składu chemicznego mogą krystalizować w różnych strukturach krystalograficznych. Związki z  $X = Sb$  najczęściej przybierają formę regularną typu  $MgAgAs$  (grupa przestrzenna  $F-43m$ , nr 216)<sup>1</sup>. Natomiast związki z  $Sn$  krystalizują w strukturze rombowej typu  $TiNiSn$  (grupa przestrzenna  $Pnma$ , nr 62). Obie struktury zilustrowałem na Rys. 1a i b. Co ciekawe, pomimo różnych struktur krystalograficznych, praktycznie wszystkie te materiały wykazują antyferromagnetyczne (AFM) uporządkowanie magnetyczne, przy czym temperatury Neéla  $T_N$  są stosunkowo niskie i nie przekraczają kilkunastu kelwinów [33]. W niskich temperaturach MCE można wykorzystać do pomiarów kriogenicznych lub do skraplania gazów takich jak He. W przypadku antyferromagnetyków (i ferrimagnetyków) poza normalnym MCE (nMCE) można zaobserwować również odwrotny MCE (oMCE) [34]<sup>2</sup>. nMCE charakteryzuje się ujemną wartością  $\Delta S_m$  i dodatnią wartością  $\Delta T_{ad}$ . W przypadku oMCE wartości  $\Delta S_m$  są dodatnie a  $\Delta T_{ad}$  ujemne. W antyferromagnetykach nMCE pojawia się w wyższych temperaturach, powyżej  $T_N$  i dla większej zmiany pola magnetycznego. W przypadku potencjalnych aplikacji pojawienie się obu efektów może być pomocne i doprowadzić do zwiększenia efektywności chłodzarki magnetycznej [35]. W celu zweryfikowania potencjału aplikacyjnego tej grupy materiałów wybrałem związki  $DyNiSb$ ,  $DyNiSn$  i  $TmNiSn$  [**H2**][**H10**][**H3**]. Prace te powstały częściowo podczas mojego pobytu na stażu podoktorskim w INTiBS PAN we Wrocławiu i fragmentarycznie, były związane z realizacją grantu MAESTRO, którego kierownikiem był prof. dr hab. Dariusz Kaczorowski.

Pierwszym krokiem moich badań była analiza rentgenowskich dyfraktogramów proszkowych za pomocą metody Rietvela [36] z wykorzystaniem programu FullProf [37] w celu potwierdzenia struktury krystalograficznej oraz czystości otrzymanych próbek polikrystalicznych. Próbkę została wytworzona w procesie topienia w łuku elektrycznym w atmosferze ochronnej argonu. W celu nadania próbkom jednorodności były one kilkakrotnie przetapiane i obracane. Po procesie topienia,

<sup>1</sup> Materiał krystalizujący w tej strukturze w literaturze nazywany jest tzw. pół-Heuslerem (ang. *half-Heusler*).

<sup>2</sup> Ale może być również związane z anizotropią magnetokrystaliczną.

wszystkie próbki były poddawane procesowi wygrzewania w próżni. Za proces syntezy próbek odpowiadał dr inż. Kamil Ciesielski. Szczegółowa analiza danych XRD pozwoliła mi na określenie parametrów sieciowych, pozycji Wyckoffa czy obsadzenia poszczególnych pozycji przez atomy danego pierwiastka. Badania potwierdziły, że związek DyNiSb krystalizuje w strukturze regularnej typu MgAgAs a związki DyNiSn i TmNiSn w strukturze typu TiNiSn. Otrzymane wartości parametrów krystalograficznych dobrze zgadzały się z tymi z literatury. Analiza wykonanych pomiarów za pomocą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii wykazała, że skład chemiczny badanych materiałów był bliski lub bardzo bliski temu nominalnemu. Zmierzona przeze mnie gęstość dobrze korelowała z tą wyznaczoną z analizy rentgenowskiej (~97%). Jej niższa wartość wynikała z występowania niedoskonałości w próbkach polikrystalicznych, takich jak luki gazowe czy pęknięcia.



**Rys. 1.** Schemat komórek elementarnych struktury (a) typu MgAgAs i (b) typu TiNiSi w których krystalizują badane związki RNiX. (c) Zależność  $\Delta S_m$  od temperatury dla związków TmNiSn, DyNiSn i DyNiSb i zmiany pola magnetycznego  $\mu_0 \Delta H = 2$  T. Linia przerywana rozdziela obszar dla normalnego MCE (nMCE) i odwrotnego MCE (oMCE).

Wykonane przeze mnie pomiary magnetyczne posłużyły mi do potwierdzenia typu uporządkowania magnetycznego w badanych materiałach. Właściwości magnetyczne tych związków częściowo były wcześniej badane w literaturze [33], ale nie określono dla nich wielkości MCE. Każdy z tych związków wykazuje dalekozasięgowe uporządkowanie AFM w  $T_N = 3,1$  K dla DyNiSb, 7,7 K dla DyNiSn i 2,4 K dla TmNiSn. Wartości te wyznaczyłem z pomiarów namagnesowania w funkcji temperatury  $M(T)$  oraz wykorzystując pierwszą pochodną  $M(T)$  po temperaturze  $dM(T)/dT$ . W pracy [H3] po raz pierwszy doświadczałem zarejestrowałem temperaturę  $T_N = 2,4$  K dla związku TmNiSn. Wykonane przeze mnie pomiary magnetyczne, termodynamiczne (ciepło właściwe) i transportowe pokazały, że związek ten porządkuje się w sposób AFM w temperaturze 2,4 K. Wcześniejsze badania nad tym związkiem nie były prowadzone do tak niskich temperatur. Analizując wyniki pomiarów podatności magnetycznej  $\chi(T)$  za pomocą prawa Curie-Weissa (CW),  $\chi(T) = N_A \mu_{\text{eff}}^2 / 3k_B (T - \Theta_{\text{CW}})$ , wyznaczyłem wartość momentu efektywnego  $\mu_{\text{eff}}$  oraz paramagnetycznej temperatury CW  $\Theta_{\text{CW}}$ . Otrzymane z dopasowania wartości  $\mu_{\text{eff}}$  wyniosły 10,54(1)  $\mu_B$ ; 10,61(1)  $\mu_B$ ; 7,45(1)  $\mu_B$  a wartości  $\Theta_{\text{CW}}$  -11,6(1) K; -19,8(1) K, -1,1(2) K odpowiednio dla DyNiSn, DyNiSb i TmNiSn. W przypadku tych związków wartość  $\mu_{\text{eff}}$  jest bliska wartości teoretycznej dla swobodnych jonów metali ziem rzadkich, odpowiednio 10,63  $\mu_B$  dla  $\text{Dy}^{3+}$  i 7,6  $\mu_B$  dla  $\text{Tm}^{3+}$ , co oznaczało, że jedynie te jony wnoszą moment magnetyczny, a nikiel można traktować jako niemagnetyczny. Dla wszystkich badanych materiałów wartość  $\Theta_{\text{CW}}$  była ujemna potwierdzając antyferromagnetyczny charakter oddziaływania pomiędzy momentami magnetycznymi. Dla wszystkich próbek wykonałem pomiary izotermalnego namagnesowania w funkcji natężenia pola magnetycznego  $M(\mu_0 H)$  w temperaturach w pobliżu  $T_N$  w celu stworzenia z nich tzw. wykresów Arrotta prezentujących

zależność  $M^2(\mu_0 H/M)$  [38]. Z wykresów tych można wnioskować na temat typu przejścia fazowego. Dla każdej z tych materiałów w zakresie niskich temperatur  $T < T_N$  i słabych pól magnetycznych krzywe mają przebieg nieliniowy i częściowo ujemny współczynnik nachylenia, co wskazuje na przejście pierwszego rodzaju [39]. W zakresie silniejszych pól magnetycznych i wyższych temperatur, krzywe mają przebieg liniowy i dodatni współczynnik nachylenia. Odpowiada to przejściu fazowemu drugiego rodzaju. Takie zachowanie jest typowe dla antyferromagnetyków, które w obecności słabego pola magnetycznego wykazują przejście pierwszego rodzaju, natomiast silne pole magnetyczne powoduje ferromagnetyczne ułożenie momentów magnetycznych, co prowadzi do przejścia drugiego rodzaju. Opisana sytuacja jest odzwierciedlona w temperaturowej zależności zmiany entropii w funkcji temperatury  $\Delta S_m(T)$ . Zależność  $\Delta S_m(T)$  wyznaczyłem z krzywych  $M(\mu_0 H)$  i korzystając z równania (1). Przykładowe krzywe  $\Delta S_m(T)$  dla  $\mu_0 \Delta H = 2$  T dla badanych materiałów z serii  $RNiX$  przedstawiłem na Rys. 1c. **Dla wszystkich trzech związków zaobserwowano normalny (nMCE) i odwrotny efekt magnetokaloryczny (oMCE).** Maksymalne wartości  $|\Delta S_m|$  związana z nMCE dla  $DyNiSn$ ,  $DyNiSb$  i  $TmNiSn$  przy zmianie pola magnetycznego  $\mu_0 \Delta H = 3$  T wynoszą  $5,2 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $3,5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  i  $10,5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Natomiast wartości RCP wyznaczone zgodnie z równaniem (5) wynoszą odpowiednio  $58 \text{ Jkg}^{-1}$ ,  $50 \text{ Jkg}^{-1}$  i  $81 \text{ Jkg}^{-1}$ . **Spośród tych trzech związków największy nMCE zaobserwowałem dla związku  $TmNiSn$ . Największą wartość oMCE zarejestrowałem dla  $DyNiSn$ .**

Na podstawie pomiarów oporu elektrycznego potwierdziłem metaliczny charakter przewodnictwa elektrycznego dla badanych materiałów. Dla związków z Sn liniowa zależność  $\rho(T)$  rozciągała się na cały badany zakres temperatur powyżej  $T_N$ , natomiast dla  $DyNiSb$  zależność  $\rho(T)$  wykazuje szerokie maksima w przedziale 100 - 220 K, co może być związane z przejściem od transportu typu metalicznego do półprzewodnikowego, które często obserwowane jest w przypadku silnie domieszkowanych półprzewodników [40]. Dla związku  $TmNiSn$  zależność  $\rho(T)$  opisałem zależnością Blocha-Grüneisena-Motta [H3].

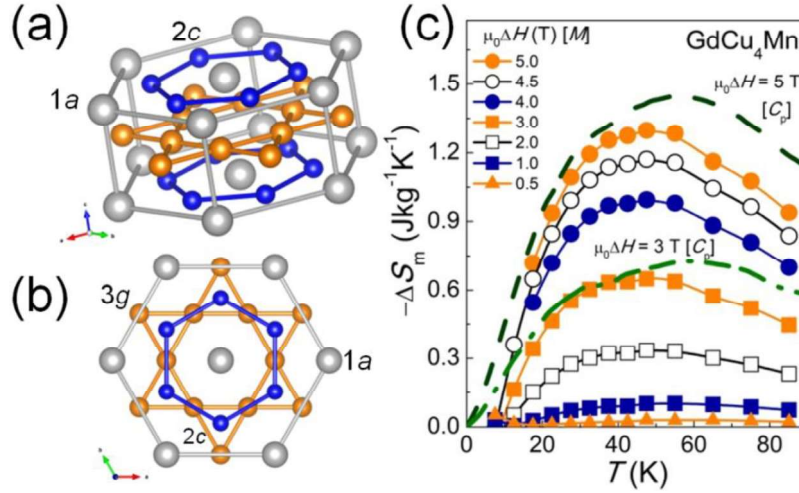
Związki krystalizujące w strukturze heksagonalnej typu  $CaCu_5$  (grupa przestrzenna  $P6/mmm$ , nr 191 - schemat struktury przedstawiono na Rys. 2a) zawierające metal ziemi rzadkiej, miedź i mangan to druga grupa badanych przeze mnie materiałów. W tej strukturze jedna z podsieci krystalicznych 3g tworzy strukturę nazywaną siecią kagome<sup>3</sup> (co pokazano na Rys. 2b), która sprzyja powstawaniu frustracji magnetycznej. Również duży nieporządek strukturalny na podsieciach 2c i 3g związany z przypadkowym obsadzeniem tych podsieci przez atomy Cu i Mn prowadzić może do frustracji magnetycznej, która następnie prowadzi do zachowania typu szkła spinowego [41]. W literaturze można znaleźć kilka przykładów pokazujących, że frustracja magnetyczna może prowadzić do zwiększenia MCE [42]. Dlatego w pracach [H1] i [H6] zbadałem właściwości materiałów  $LaCu_4Mn$  i  $GdCu_4Mn$  pod kątem ich właściwości magnetycznych i magnetokalorycznych w celu zweryfikowania tej przesłanki<sup>4</sup>. Materiały z grupy  $RCu_4Mn$  były wcześniej znane w literaturze [41], ale ich właściwości magnetokaloryczne nie zostały wcześniej opisane.

Badania prowadziłem na samodzielnie otrzymanych próbkach wytworzonych metodą topienia indukcyjnego. Pomiary XRD i ich szczegółowa analiza za pomocą metody Rietvela wykazała, że nieporządek strukturalny zachodzi na pozycjach 2c ( $1/2, 2/3, 0$ ) i 3g ( $1/2, 0, 1/2$ ), które w sposób przypadkowy obsadzone są przez atomy Cu i Mn. Przeprowadzona przeze mnie analiza pozwoliła określić, że ~80% atomów Mn obsadza pozycje 3g. Atomy ziemi rzadkiej (La, Gd) lokują się w pozycji 1a ( $0, 0, 0$ ). Właściwości strukturalne związków  $RCu_4Mn$  sprzyjają powstawaniu zachowania typu szkła spinowego. Pomiary składu chemicznego wykonane metodą EDS potwierdziły,

<sup>3</sup> Nazwa kagome pochodzi z języka japońskiego, i oznacza tradycyjny wzór w jaki tkano bambus. W geometrii taki układ nazywa się parkietażem półforemnym trójkątnym (ang. *trihexagonal tiling*).

<sup>4</sup> Dla  $LaCu_4Mn$  nie wyznaczyłem parametrów opisujących efekt magnetokaloryczny.

że rzeczywisty skład chemiczny dla obu próbek jest zgodny z tym nominalnym, co razem z wynikami XRD i pomiarem gęstości potwierdziło wysoką jakość badanych polikrystalicznych próbek.



**Rys. 2.** Schemat komórki elementarnej struktury typu  $\text{CaCu}_5$  (grupa przestrzenna  $P6/mmm$ ) (a) widok ogólny, (b) widok z góry uwidaczniający sieć kagome tworzoną przez atomy na pozycjach 3g. (c) Zależność  $\Delta S_m$  od temperatury dla stopu  $\text{GdCu}_4\text{Mn}$  dla różnych wartości zmiany pola magnetycznego  $\mu_0\Delta H$ . Wartości  $\Delta S_m$  otrzymano z pomiarów namagnesowania (punkty) i z pomiarów ciepła właściwego (linie).

W materiale na bazie La pomiary magnetyczne pokazały wyraźne maksimum w zależności  $M(T)$ . Położenie tego maksimum określiłem jako temperaturę zamrażania sfrustrowanych spinów  $T_f = 33$  K. Charakter odwrotności podatności magnetycznej  $\chi^{-1}(T)$  dla  $\text{LaCu}_4\text{Mn}$  nie przypomina w szerokim zakresie temperaturowym zachowania odzwierciedlającego prawo CW. Krzywa  $\chi^{-1}(T)$  jest mocno wypukła co świadczy o istotnym wkładzie członów podatności niezależnych od temperatury  $\chi_0$ . Analizując  $\chi^{-1}(T)$  w szerokim zakresie temperatur użyłem zmodyfikowanego prawa CW i otrzymałem wartości  $\mu_{\text{eff}} = 2,37(1) \mu_B$ ,  $\Theta_{\text{CW}} = -16,4(4)$  K i  $\chi_0 = 2,2(1) \times 10^{-3}$  emu/mol. Z tak przeprowadzonej analizy wartość parametru frustracji  $\phi = |\Theta_{\text{CW}}|/T_f$  była poniżej 1 i sugerowała brak frustracji magnetycznej [43]. Co uznałem za wynik mało realny ze względu na rezultaty badań strukturalnych. W związku z tym, analizę CW przeprowadziłem jeszcze raz w przedziale wyższych temperatur (280 - 350 K) i otrzymałem wartości parametrów  $\mu_{\text{eff}} = 4,69(1) \mu_B$  i  $\Theta_{\text{CW}} = -323(3)$  K. W tym przypadku wartość  $\phi = 9.8 > 1$  co jednoznacznie wskazuje na silną frustrację magnetyczną. W pomiarach zmiennoprądowej podatności magnetycznej  $\chi_{\text{AC}}$  zarówno w części rzeczywistej  $\chi'$  jak i urojonej  $\chi''$  zaobserwowałem wyraźny pik, który wykazywał zależność położenia od częstotliwości zewnętrznego pola magnetycznego. Wraz ze wzrostem częstotliwości zewnętrznego pola magnetycznego położenie tego piku przesunęło się w kierunku wyższych temperatur. Takie zachowanie jest typowe dla szkieł spinowych i można je opisać kilkoma modelami empirycznymi. Wykorzystując modele Vogela-Fulchera, *critical slowing down*, czy parametr Mydosha pokazałem, że zaobserwowane zachowanie jest typowe dla szkieł spinowych [44]. Stan szkła spinowego został potwierdzony pomiarami izotermicznej relaksacji magnetyzacji w czasie  $M(t)$ . Namagnesowanie dla  $\text{LaCu}_4\text{Mn}$  zmierzone w  $T < T_f$  zanikało powoli w sposób typowy dla szkieł spinowych. Zależność  $M(t)$  z bardzo dobrą zgodnością opisałem prawem empirycznym:  $M(t) = M_0(T) - S(T)\ln(t/t_0)$ , gdzie  $M_0$  - namagnesowanie początkowe,  $S$  - lepkość magnetyczna,  $t_0$  - parametr dopasowania związany z aparaturą i czasem wyłączania początkowego pola magnetycznego. Pomiary  $C_p(T)$  dla  $\text{LaCu}_4\text{Mn}$  potwierdziły brak dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego. W celu zaobserwowania

wkładu od stanu szkła spinowego do  $C_p(T)$  wykorzystałem dane  $C_p(T)$  dla  $\text{LaCu}_4\text{Al}$  jako niemagnetyczny analog. Odejmując od siebie dane dla  $\text{LaCu}_4\text{Mn}$  i  $\text{LaCu}_4\text{Al}$  wyodrębniłem wkład  $C_p(T)$  związany ze stanem szkła spinowego, który miał postać szerokiego maksimum położonego trochę poniżej  $T_f$ , co jest typowe dla tego typu materiałów. Opór elektryczny  $\text{LaCu}_4\text{Mn}$  ma charakter metaliczny a ze względu na duży nieporządek, typowy dla szkieł spinowych, wartość oporu elektrycznego jest podwyższona i wartość oporności resztkowej  $\rho_0 = 125 \mu\Omega\text{cm}$ . **Analiza wszystkich wyników przeprowadzonych pomiarów dla  $\text{LaCu}_4\text{Mn}$  wykazała, że jest to przykład kanonicznego szkła spinowego** [44].

W przypadku stopu  $\text{GdCu}_4\text{Mn}$ , dodatkowe momenty magnetyczne związane z atomami Gd powodują, że w tym materiale występuje zachowanie typu klastrowego szkła spinowego. Klastry składające się z atomów Mn i/lub Gd-Mn porządkują się w sposób ferromagnetyczny w temperaturze  $T_C = 65.5(1) \text{ K}$ , a następnie oddziałują ze sobą w sposób typowy dla szkieł spinowych. Temperatura zamrażania dla fazy klastrowego szkła spinowego wynosi  $T_f = 31 \text{ K}$ . Obie te temperatury wyznaczyłem z pomiarów  $M(T)$ . Wykorzystując pomiary  $M(T)$  wykonane dla różnych wartości zewnętrznego pola magnetycznego wyznaczyłem zależność  $T_f(\mu_0 H)$  i dopasowałem ją zależnością de Almeida–Thouless, która opisuje szkieł spinowe [45]. Analizując  $\chi^{-1}(T)$  za pomocą zmodyfikowanego prawa CW wyznaczyłem wartości  $\mu_{\text{eff}} = 6,81(1) \mu_B$ ,  $\Theta_{\text{CW}} = 75,2(2) \text{ K}$  i  $\chi_0 = 5,4(1) \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$ . Zauważyłem, że wartość  $\mu_{\text{eff}}$  jest mniejsza niż dla swobodnego jonu  $\text{Gd}^{3+}$  ( $7,94 \mu_B$ ) i jednocześnie większa niż dla swobodnego jonu  $\text{Mn}^{2+}$  ( $5,92 \mu_B$ ), co związane jest z rywalizacją oddziaływań magnetycznych. Dodatnia wartość  $\Theta_{\text{CW}}$  sugeruje, że dominujący charakter oddziaływań magnetycznych w  $\text{GdCu}_4\text{Mn}$  jest FM. Ferromagnetyczny charakter wykazuje również zależność  $M(\mu_0 H)$  gdzie w niskich temperaturach zaobserwowałem pojawienie się pętli histerezy. Pomiary  $\chi_{\text{AC}}$  wykonałem w funkcji temperatury oraz częstotliwości w zakresie od 10 Hz do 10 kHz. Podobnie jak w przypadku  $\text{LaCu}_4\text{Mn}$  analizowałem te dane wykorzystując takie modele empiryczne jak prawo Vogela-Fulchera, *critical slowing down*, czy parametr Mydosha. W przypadku  $\text{GdCu}_4\text{Mn}$  w zależności  $\chi_{\text{AC}}(T)$  pojawiły się trzy piki z wyraźną zależnością częstotliwościową. Wyznaczone z analizy wartości parametrów klasyfikują ten materiał do grona szkieł spinowych. Stan szkła spinowego został również potwierdzony przez wykonane przeze mnie pomiary zmiany namagnesowania w czasie  $M(t)$ . Zanik namagnesowania w stałej temperaturze dla  $\text{GdCu}_4\text{Mn}$  ma charakter logarytmiczny, tak jak w  $\text{LaCu}_4\text{Mn}$ . Dodatkowo, dla  $\text{GdCu}_4\text{Mn}$  zaobserwowałem efekt pamięci magnetycznej, który można by wykorzystać do budowy systemów zapisu danych [46]. Tak jak dla  $\text{LaCu}_4\text{Mn}$ , w zależności  $C_p(T)$  dla  $\text{GdCu}_4\text{Mn}$  nie zaobserwowałem anomalii związanych z dalekozasięgowym uporządkowaniem magnetycznym. Niskotemperaturową część  $C_p(T)$  dopasowałem uproszczoną formułą Debye’a w celu wyznaczenia elektronowego współczynnika ciepła właściwego (współczynnika Sommerfelda)  $\gamma$  i temperatury Debye’a  $\Theta_D$ . Z dopasowania w zakresie 2 - 9 K otrzymałem wartości parametrów  $\Theta_D = 167(1) \text{ K}$  i  $\gamma = 131(1) \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ .

Efekt magnetokaloryczny dla  $\text{GdCu}_4\text{Mn}$  zbadałem metodą pośrednią wykorzystując pomiary namagnesowania  $M(T, \mu_0 H)$  oraz ciepła właściwego  $C_p(T, \mu_0 H)$ . Zależność  $\Delta S_m(T)$  pokazana na Rys. 4b, ma charakter szerokiego maksimum, którego szczyt położony jest w  $\sim 50 \text{ K}$ , czyli pomiędzy  $T_C$  i  $T_f$ . W całym badanym zakresie wartość  $\Delta S_m$  jest ujemna, co jest typowe dla materiałów ferromagnetycznych. Maksymalna wartość  $|\Delta S_m| = 1,3 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  dla zmiany pola magnetycznego o 5 T jest wartością małą w porównaniu z innymi materiałami na bazie Gd w tym zakresie temperatur [H6]. W związku z pojawieniem się klastrowych magnetycznych pik  $\Delta S_m(T)$  jest bardzo szeroki i prowadzi to do stosunkowo dużej wartości  $\text{RCP} = 125 \text{ Jkg}^{-1}$  jak na tak małą wartość  $\Delta S_m$ , przy czym nie jest ona rekordowo wysoka<sup>5</sup>. Zależność  $\Delta S_m(T)$  wyznaczona z pomiarów magnetycznych i ciepła właściwego

<sup>5</sup> Dla najlepszych znanych materiałów magnetokalorycznych wartość RCP przekracza  $500 \text{ Jkg}^{-1}$  [2].

była zbliżona (patrz Rys. 2c). Wykreśliłem zależności  $\Delta S_m(\mu_0\Delta H)$  i  $RCP(\mu_0\Delta H)$  i dopasowałem je zależnością potęgową  $\sim \mu_0\Delta H^n$ , co pozwoliło na wyznaczenie wartości współczynnika krytycznego  $n$ . Znajomość wartości tego współczynnika umożliwia oszacowanie wartości  $\Delta S_m$  i  $RCP$  dla dowolnej zmiany  $\mu_0\Delta H$ . **Przeprowadzone badania pokazały że w przypadku stopu  $GdCu_4Mn$  nie występuje zjawisko wzmocnienia MCE związanego z występowaniem stanu szkła spinowego wynikającego z frustracji magnetycznej.**

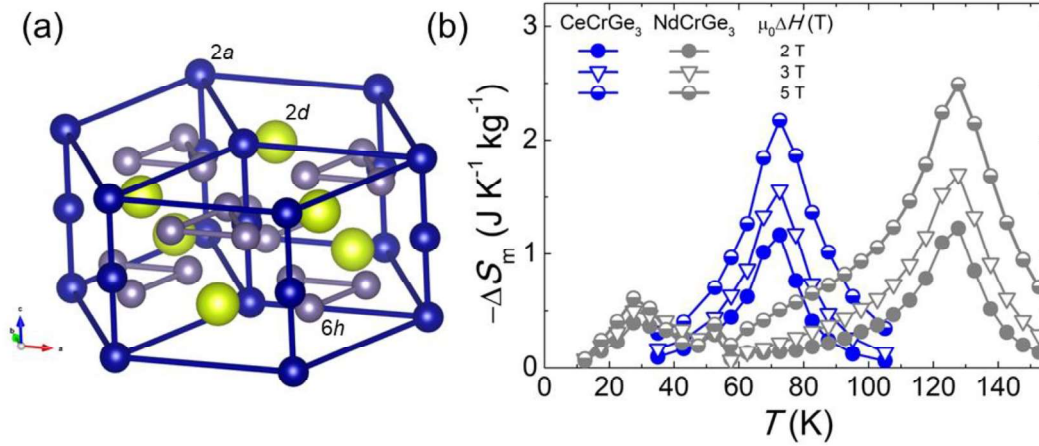
W pracy [H6] przedstawiono również wyniki pomiarów transportowych, których celem było określenie właściwości termoelektrycznych  $GdCu_4Mn$ . Wykonano pomiary oporu elektrycznego, magnetooporu, współczynnika Seebecka i przewodnictwa cieplnego. Pomiar  $\rho(T)$  pokazał, że w szerokim zakresie temperatur  $GdCu_4Mn$  ma właściwości metaliczne. Absolutna wartość współczynnika Seebecka nie przekroczyła  $4 \mu VK^{-1}$  w  $T = 900$  K. Co ciekawe, zależność  $S(T)$  dwukrotnie zmieniła znak, z dodatniego na ujemny w okolicy  $T \sim 85$  K i z ujemnego na dodatni w  $T \sim 500$  K. Taka zależność  $S(T)$  może wynikać z nałożenia się kilku efektów (np. dyfuzji, *phonon drag*, czy *magnon drag*) i jest obserwowana chociażby dla czystej Cu [47]. Wartość MR dla  $GdCu_4Mn$  jest nieduża: w niskich temperaturach ( $T = 5$  K) i w silnym polu magnetycznym ( $\mu_0H = 9$  T) nie przekroczyła wartości 5%.

Trzecia grupa badanych przez mnie materiałów to związki międzymetaliczne o ogólnej formule  $RCrGe_3$  (gdzie  $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ), które krystalizują w strukturze heksagonalnej typu  $BaNiO_3$  (grupa przestrzenna  $P6_3/mmc$ , nr 194). Schematyczny rysunek tej struktury przedstawiłem na rysunku 5a. Struktura ta składa się z atomów Cr umieszczonych w pozycji  $2a$  (0,0,0), które tworzą jednowymiarowe łańcuchy wzdłuż osi  $c$ . Atomy Cr otoczone są przez atomy Ge na pozycjach  $6h$  ( $x, 2x, 1/4$ ), które tworzą oktaedry o wspólnych ścianach. Natomiast atomy Nd zajmują pozycje  $2d$  ( $1/3, 2/3, 3/4$ ) [48]. W tych związkach obserwuje się ferromagnetyczne uporządkowanie, gdzie  $T_C$  zależy od typu pierwiastka  $R$  i rośnie wraz ze wzrostem liczby atomowej  $R$  [48]. Związki z tej grupy charakteryzują się dwiema podsieciami zawierającymi jony magnetyczne, co prowadzi do skomplikowanej struktury magnetycznej i pojawienia się kilku przejść fazowych. Ten fakt czyni wymienione materiały ciekawymi do badań ze względów poznawczych. Dodatkowo w materiałach gdzie występują dwa (lub więcej) przejścia fazowe obserwuje się zwiększoną odpowiedź magnetokaloryczną wynikającą z nałożenia się pików  $\Delta S_m(T)$  co prowadzić może do wzrostu wartości parametru  $RCP$  [49]. W tej serii prac badałem związki  $CeCrGe_3$  [H4] i  $NdCrGe_3$  [H9]. Publikacje te powstały w ramach współpracy z członkami grupy prof. dr. hab. Dariusza Kaczorowskiego, z dr. Debarchanem Dasem, z którym wspólnie ustaliliśmy koncepcję badań, oraz z mgr Adrianną Frąckowiak, ówczesną studentką Politechniki Wrocławskiej, która odbywała w tym czasie praktyki w INTiBS pod moją opieką.

Polikrystaliczne próbki powstały we współpracy ze studentką Adrianną Frąckowiak w procesie topienia w łuku elektrycznym stechiometrycznej ilości pierwiastków. Jakość próbek została zweryfikowana za pomocą pomiarów XRD, SEM, EDS i pomiarem gęstości. Z analizy XRD za pomocą metody Rietvelda wyznaczyłem parametry strukturalne (stałe sieciowe, położenie atomów w komórce, czy obsadzenie danych pozycji). Zmierzony za pomocą EDS skład chemiczny był w bardzo dobrej zgodności z tym nominalnym, a wyznaczona z analizy XRD gęstość próbki dobrze korelowała z tą wyznaczoną przez mnie z pomiarów Archimedes'a. Analiza strukturalna potwierdziła, że próbki są jednorodne i dobrej jakości.

Związek  $CeCrGe_3$  wykazuje uporządkowanie ferromagnetyczne w temperaturze  $T_C = 70$  K blisko temperatury skraplania azotu (77 K), zatem mógłby być wykorzystany do budowy skraplarki azotu. Analiza  $\chi^{-1}(T)$  za pomocą prawa CW pozwoliła na wyznaczenie wartości  $\mu_{eff} = 3,37(5) \mu_B$  i  $\Theta_{CW} = 68(1)$  K. Otrzymana wartość  $\mu_{eff}$  jest większa niż ta dla swobodnego jonu  $Ce^{3+}$  ( $2,54 \mu_B$ ), dlatego założyłem że również jony Cr wnoszą moment magnetyczny. Korzystając z zależności  $\mu_{eff} =$

$(\mu_{\text{Ce}}^2 + \mu_{\text{Cr}}^2)^{1/2}$ , i założenia że moment efektywny jonów Ce wynosi  $\mu_{\text{Ce}} = 2,54 \mu_{\text{B}}$ , wyznaczyłem moment efektywny jonów Cr  $\mu_{\text{Cr}} = 2,36 \mu_{\text{B}}$ . Otrzymana w ten sposób wartość jest bliska wartości teoretycznej dla jonów  $\text{Cr}^{4+}$  ( $2,8 \mu_{\text{B}}$ ). Wartość  $\Theta_{\text{CW}}$  jest dodatnia i bliska wartości  $T_{\text{C}}$ , co jest typowe dla ferromagnetyków.  $\text{CeCrGe}_3$  jest miękkim ferromagnetykiem – w zależności  $M(\mu_0 H)$  nie zaobserwowałem pętli histerezy. Analiza wykresów Arrotta pokazała, że materiał ten wykazuje magnetyczne przejście fazowe drugiego rodzaju.



**Rys. 3.** (a) Schemat struktury typu  $\text{BaNiO}_3$ , w której krystalizują związki  $\text{RCrGe}_3$ . (b) Zależność  $\Delta S_m$  od temperatury dla związków  $\text{CeCrGe}_3$  i  $\text{NdCrGe}_3$  dla różnych wartości zmiany pola magnetycznego  $\mu_0 \Delta H$ . Wartości  $\Delta S_m$  otrzymano z pomiarów namagnesowania.

MCE w  $\text{CeCrGe}_3$  wyznaczyłem metodą pośrednią korzystając z pomiarów namagnesowania i ciepła właściwego. Zależność  $\Delta S_m(T)$ , jak na materiał ferromagnetyczny przystało, ma kształt symetrycznego piku i ujemne wartości w całym zakresie temperatur (Rys. 3b). Przy zmianie pola magnetycznego o 5 T maksymalna wartość  $|\Delta S_m| = 2,2 \text{ J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$  w  $T = 70 \text{ K}$  a  $\text{RCP} = 57 \text{ J kg}^{-1}$ . Zależności  $\Delta S_m(\mu_0 \Delta H)$  i  $\text{RCP}(\mu_0 \Delta H)$  opisałem zależnością potęgową  $\sim \mu_0 \Delta H^n$ . Otrzymane z dopasowania wartości wykładników  $n$  są w dobrej zgodności z tymi przewidywanymi z teorii pola średniego [34]. Parametry MCE wyznaczyłem również z pomiarów  $C_p(T, \mu_0 H)$ . Poza zależnością  $\Delta S_m(T)$ , która bardzo dobrze zgadzała się z tą otrzymaną z pomiarów namagnesowania, wyznaczyłem również zależność  $\Delta T_{\text{ad}}(T)$ . Maksymalna wartość  $\Delta T_{\text{ad}} = 0,8 \text{ K}$  w  $72 \text{ K}$  dla  $\mu_0 \Delta H = 5 \text{ T}$ .

Dla związku  $\text{NdCrGe}_3$  temperatura Curie jest wyższa niż dla związku  $\text{CeCrGe}_3$  i wynosi  $122(2) \text{ K}$ . Ponieważ  $T_{\text{C}}$  dla  $\text{NdCrGe}_3$  jest bliska temperaturze wrzenia metanu, która wynosi  $112 \text{ K}$ , materiał ten nadawać się może do zbudowania skraplarki tego gazu działającej w ramach MCE. W pomiarach  $M(T)$  zaobserwowałem, że poza anomalią w  $\sim 120 \text{ K}$ , związaną z przejściem do stanu FM pojawia się kolejna zmiana w okolicy  $30 \text{ K}$ . Podobne zachowanie było obserwowane wcześniej przez innych badaczy zarówno w próbce polikrystalicznej [48], jak i monokrystalicznej [50]. Takie zachowanie prawdopodobnie związane jest z reorientacją momentów magnetycznych. Zależność  $\chi^{-1}(T)$  dla  $\text{NdCrGe}_3$  analizowałem za pomocą zmodyfikowanego prawa CW. Dopasowanie przeprowadzone w zakresie  $135 - 400 \text{ K}$  pozwoliło mi na wyznaczenie wartości  $\mu_{\text{eff}} = 3,56(1) \mu_{\text{B}}$  i  $\Theta_{\text{CW}} = 125(1) \text{ K}$  i  $\chi_0 = 8,4(1) \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$ . Dodatnia wartość  $\Theta_{\text{CW}}$ , która jest zbliżona do  $T_{\text{C}}$ , jest charakterystyczna dla FM. Otrzymana wartość  $\mu_{\text{eff}}$  z jednej strony jest bliska wartości teoretycznej dla swobodnego jonu  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3,87 \mu_{\text{B}}$ ), z drugiej jedynie trochę większa niż dla swobodnego jonu  $\text{Nd}^{3+}$  ( $3,62 \mu_{\text{B}}$ ). Jednocześnie wiadomo, że oba jony wnoszą moment magnetyczny. Dlatego założyłem, że wartość momentu efektywnego jonu  $\text{Nd}^{3+}$  jest równa wartości teoretycznej i korzystając z równania  $\mu_{\text{eff}} = (\mu_{\text{Nd}}^2 + \mu_{\text{Cr}}^2)^{1/2}$  obliczyłem wartość momentu efektywnego przypadającego na jon Cr, która

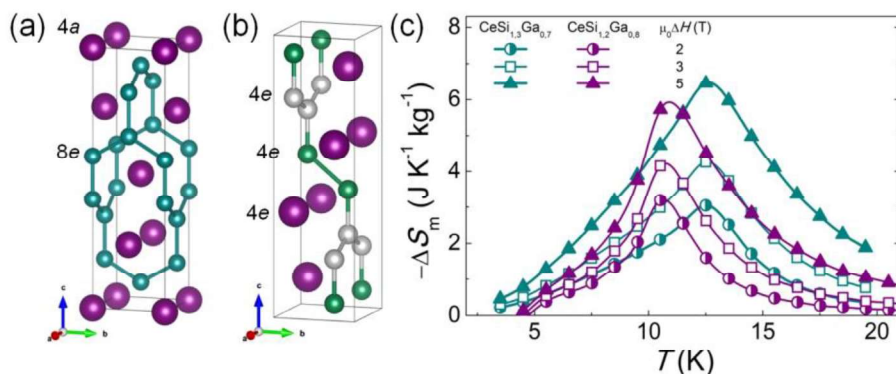
wyniosła  $1,34 \mu_B$ . Wartość ta jest mniejsza niż dla związków  $CeCrGe_3$  i  $LaCrGe_3$ , gdzie  $\mu_{Cr} = 2,38 \mu_B$  [51]. Widać, że dla serii  $RCrGe_3$  wkład magnetyczny od Cr maleje wraz ze wzrostem liczby atomowej pierwiastka  $R$ . W odróżnieniu od  $CeCrGe_3$  związek  $NdCrGe_3$  jest twardym ferromagnetykiem dla którego pole koercji dochodzi do 2 T w 2 K. Źródłem histerezy jest silna anizotropia magnetokrystaliczna. Co więcej, w zależności  $M(\mu_0 H)$  zaobserwowałem wyraźne zmiany nachylenia. Te występujące dla słabszych pól magnetycznych najprawdopodobniej związane są z kotwiczeniem ścian domenowych, natomiast drugie występujące w silniejszych polach magnetycznych wynikać mogą ze zmiany ułożenia momentów magnetycznych. Zmierzone krzywe  $M(\mu_0 H)$  pozwoliły mi na wyznaczenie parametrów magnetokalorycznych. W związku  $NdCrGe_3$  występują dwa wyraźne przejścia magnetyczne, dlatego w zależności  $\Delta S_m(T)$  zaobserwowałem dwa symetryczne piki, co widać na rysunku 3b. W całym badanym zakresie wartość  $\Delta S_m(T)$  jest ujemna co jest typowe dla ferromagnetyków z przejściem drugiego rodzaju. Największa wartość  $|\Delta S_m| = 2.5(1) \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  dla  $\mu_0 \Delta H = 5 \text{ T}$  pojawia się w okolicy  $T_C$ . Natomiast wartość  $|\Delta S_m|$  w okolicy drugiej anomalii przy  $\sim 30 \text{ K}$  jest na poziomie  $0.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  dla  $\mu_0 \Delta H = 5 \text{ T}$ . Wartość RCP wynosi  $125(1) \text{ J/kg}$  dla  $\mu_0 \Delta H = 5 \text{ T}$  w okolicy  $T_C$ . Podobnie jak w poprzednim przypadku zależności  $\Delta S_m(\mu_0 \Delta H)$  i  $RCP(\mu_0 \Delta H)$  opisałem funkcją potęgową  $\sim \mu_0 \Delta H^n$ , wyznaczając wartości wykładników  $n$ . Ich wartości porównałem z tymi wyznaczonymi w sposób teoretyczny z modelu pola średniego i stwierdziłem, że są w dobrej zgodności. Korzystając z pomiarów  $C_p(T, \mu_0 \Delta H)$  dla  $NdCrGe_3$  wyznaczyłem wartość  $\Delta S_m(T)$  i  $\Delta T_{ad}(T)$ . Maksymalna zmiana  $\Delta T_{ad} = 0.29(1) \text{ K}$  dla  $\mu_0 \Delta H = 1 \text{ T}$ . W pracy [H9] dla  $NdCrGe_3$  na podstawie wszystkich wykonanych pomiarów skonstruowałem **magnetyczny diagram fazowy**, który pokazuje skomplikowaną strukturę magnetyczną tego związku w niskich temperaturach oraz wskazuje elementy wymagające dalszych badań.

Dla  $CeCrGe_3$  i  $NdCrGe_3$  w pracach [H4] i [H9] zbadalem również właściwości transportowe w kontekście efektu termoelektrycznego. Wykonałem pomiary oporu elektrycznego, magnetooporu, współczynnika Seebecka, przewodnictwa cieplnego i efektu Halla w celu określenia potencjału aplikacyjnego tych materiałów do budowy modułów termoelektrycznych. Pomiary współczynnika Seebecka i przewodnictwa cieplnego w niskich temperaturach wykonane zostały przez dr. inż. Przemysława Skokowskiego z IFM PAN dla próbki z Ce i dr inż. Darię Szewczyk z INTiBS PAN dla próbki z Nd. W przypadku związku z Ce zaobserwowałem metaliczny charakter przewodnictwa do 900 K. Współczynnik Seebecka pomiędzy 2 K a 900 K ma dodatnią wartość i wykazuje maksymalną wartość  $18 \mu\text{VK}^{-1}$  w okolicy 300 K. Dla związku na bazie Nd maksymalna wartość współczynnika Seebecka jest niższa niż dla związku z Ce i nie przekracza  $10 \mu\text{VK}^{-1}$ . Przewodnictwo elektryczne  $NdCrGe_3$  jest na podobnym poziomie co w przypadku związku z Ce. Niższe jest natomiast przewodnictwo cieplne. Dla związku  $NdCrGe_3$  maksymalna wartość termoelektrycznego współczynnika mocowego  $PF = 35(1) \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  i występuję w  $T = 200 \text{ K}$ . W przypadku termoelektrycznego współczynnika dobroci (ang. *figure of merit*)  $zT$  maksymalna wartości wynosi  $2.5(1) \times 10^{-3}$  w  $T = 305 \text{ K}$ . Dla  $CeCrGe_3$ ,  $PF = 0.09 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  i  $zT = 5 \times 10^{-3}$  w  $T = 300 \text{ K}$ . W porównaniu z najlepszymi znanymi z literatury materiałami termoelektrycznymi wartości te są niskie i nie kwalifikują badanych związków do aplikacji.

W pracach [H7][H8] badałem właściwości fizyczne dwóch stopów z serii  $CeSi_{2-x}Ga_x$ , które stanowią czwartą grupę materiałów ujętych w ramach omawianego cyklu. Ciekawe właściwości fizyczne tych materiałów wynikają ze struktury elektronowej Ce.  $CeSi_2$  jest układem typu Kondo z niemagnetycznym stanem podstawowym i umiarkowanym elektronowym współczynnikiem ciepła właściwego,  $\gamma \sim 100 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , dlatego nie można go jednoznacznie sklasyfikować jako układu ciężkofermionowego [52]. Natomiast związek  $CeGa_2$  jest materiałem magnetycznym, w którym występuje kilka przejść magnetycznych w temperaturach 11,3; 10,3; 9,9 i 8,4 K [53]. Dla serii  $CeSi_{2-x}Ga_x$ , wraz ze zmianą koncentracji Si obserwuje się przejście od układu Kondo do

uporządkowania ferromagnetycznego<sup>6</sup>. Zatem zgodnie z diagramem Doniacha możliwe jest zaobserwowanie kwantowego punktu krytycznego (ang. *quantum critical point* - QCP), w którym uporządkowanie magnetyczne pojawia się w temperaturze zera bezwzględnego [54]. W literaturze zaobserwowano, że ze względu na silne fluktuacje w okolicy QCP, MCE może zostać istotnie wzmacniony [55,56]. Wcześniej nie badano efektu magnetokalorycznego dla materiałów z grupy  $\text{CeSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ . Związki zawierające więcej Si krystalizują w strukturze tetragonalnej typu  $\alpha\text{-TiSi}_2$  (grupa przestrzenna  $I4_1/amd$ , nr 141), natomiast dla próbek z większą zawartością Ga obserwuje się strukturę heksagonalną typu  $\text{AlB}_2$  (grupa przestrzenna  $P6/mmm$ , nr 191). Wcześniejsze publikacje sugerują, że w zakresie koncentracji  $0,0 < x < 1,3$  stopy te krystalizują w strukturze typu  $\alpha\text{-ThSi}_2$  [57], a dla zakresu  $0,7 < x < 1,3$  wykazują uporządkowanie ferromagnetyczne [58].

Próbki wytworzone w procesie topienia łukowego zostały dostarczone przez prof. Mykhailo Koterlyna z Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy. Pomiary składu chemicznego wykonane przez dr. inż. Łukasza Frąckowiaka potwierdziły dobrą zgodność składu rzeczywistego z nominalnym dla obu próbek. W przypadku  $\text{CeSi}_{1,2}\text{Ga}_{0,8}$  zaobserwowałem, że wyniki eksperymentalne otrzymane z XRD mogą równie dobrze opisać za pomocą modelu zakładającego, że materiał ten krystalizuje w strukturze typu  $\alpha\text{-TiSi}_2$ , co w strukturze rombowej typu  $\alpha\text{-GdSi}_2$  (*Imma*, nr 74)<sup>7</sup>. Przy czym parametry określające jakość dopasowania ( $R_B = 12,8$ ;  $R_F = 11,0$ ) są nieco niższe dla struktury typu  $\alpha\text{-TiSi}_2$  niż dla struktury typu  $\alpha\text{-GdSi}_2$  ( $R_B = 19,2$ ;  $R_F = 12,4$ ). Obie struktury są do siebie zbliżone (Rys. 4a i b) i strukturę typu  $\alpha\text{-GdSi}_2$  można traktować jako pochodną od struktury typu  $\alpha\text{-TiSi}_2$ . Obliczenia *ab initio* wykonane przez dr. Dominika Leguta i dr. Jakuba Šebestę z Politechniki Ostrawskiej dla  $\text{CeSi}_{1,2}\text{Ga}_{0,8}$  wykazały, że struktura typu  $\alpha\text{-GdSi}_2$  jest o 81,6 meV/atom energetycznie bardziej stabilna, niż struktura typu  $\alpha\text{-TiSi}_2$ . Na podstawie otrzymanych wyników nie mogłem ostatecznie określić dokładnej struktury krystalicznej  $\text{CeSi}_{1,2}\text{Ga}_{0,8}$ . W rezultacie dalsze pomiary z wykorzystaniem wysokiej jakości monokryształów i odpowiedniej aparatury badawczej byłyby wymagane do rozstrzygnięcia tej kwestii. Prawdopodobnie podobny problem z określeniem struktury krystalograficznej występuje dla innych stopów z serii  $\text{CeSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ .



**Rys. 4.** Schemat struktury (a) typu  $\alpha\text{-ThSi}_2$  i (b) typu  $\alpha\text{-GdSi}_2$ . (c) Zależność  $\Delta S_m$  od temperatury dla stopów  $\text{CeSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  dla różnych wartości zmiany pola magnetycznego  $\mu_0\Delta H$ . Wartości  $\Delta S_m$  otrzymano z pomiarów namagnesowania.

Wykonane we współpracy z dr. inż. Przemysławem Skokowskim pomiary magnetyczne pokazały, że oba badane stopy wykazują uporządkowanie ferromagnetyczne z  $T_C = 10,5$  K dla

<sup>6</sup> Uporządkowanie ferromagnetyczne w związkach z Ce jest dość rzadkie, w większości przypadków materiały te wykazują uporządkowanie antyferromagnetyczne.

<sup>7</sup> W strukturze typu  $\alpha\text{-GdSi}_2$  krystalizują podobne układy zawierające Ge ( $\text{CeSi}_{2-x}\text{Ge}_x$ ) układy domieszkowane Y ( $\text{Y}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Si}_2$ ), czy układy zawierające ciężkie pierwiastki ziem rzadkich  $\text{RSi}_{2-x-y}\text{Ga}_x$  ( $R = \text{Ho, Er, Tm}$ ).

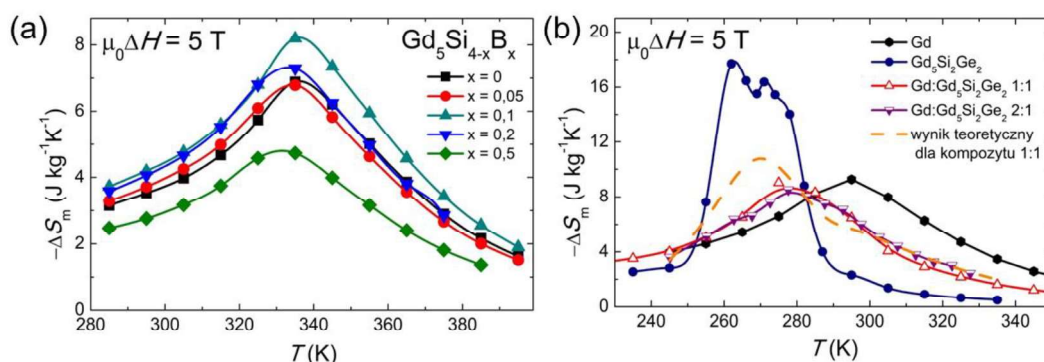
$\text{CeSi}_{1.3}\text{Ga}_{0.7}$  i  $T_C = 12,5$  K dla  $\text{CeSi}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}$ . Analiza wyników pomiarów namagnesowania w funkcji temperatury i zewnętrznego pola magnetycznego wykazała, że w obu przypadkach magnetyczne przejścia fazowe są drugiego rodzaju. Dla stopu z  $x = 0,8$   $T_C$  jest wyższa niż dla związku wyjściowego  $\text{CeGa}_2$  ( $T_C = 11,3$  K) [53]. Zatem modyfikując skład chemiczny możemy manipulować temperaturą przejścia ferromagnetycznego w stopach  $\text{CeSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  i zmieniać zakres temperatur, w którym występuje największy MCE. Wyznaczone z pomiarów magnetycznych i pomiarów ciepła właściwego wartości parametrów magnetokalorycznych również są większe dla materiałów z większą zawartością Ga, i wynoszą:  $|\Delta S_m| = 6,5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  oraz  $\text{RCP} = 51 \text{ Jkg}^{-1}$  dla zmiany pola magnetycznego o 5 T. Dla próbki z  $x = 0,7$  wartości te wynoszą:  $|\Delta S_m| = 5,7 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  i  $\text{RCP} = 32,8 \text{ Jkg}^{-1}$ . Zależność  $\Delta S_m(T)$  wyznaczoną z pomiarów magnetycznych dla różnych wartości  $\mu_0\Delta H$  dla obu stopów przedstawiłem na rysunku 4c. Badania wskazują, że dla serii  $\text{CeSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  można stworzyć zbiór materiałów magnetokalorycznych, gdzie MCE o  $|\Delta S_m| \sim 6 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  występuje w zakresie temperatur 10 - 15 K. Wykonane pomiary pokazują, że oba materiały znajdują się zbyt daleko od QCP aby zaobserwować związane z nim wzmocnienia MCE. Dalsze prace nad materiałami z tej grupy są niezbędne w celu zweryfikowania tej hipotezy.

Dodatkowo dla  $\text{CeSi}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}$  (w pracy [H7]) zbadalem właściwości termoelektryczne wykonując pomiary oporu elektrycznego, współczynnika Seebecka i przewodnictwa cieplnego w zakresie temperatur 2 - 300 K. Pomiary wykazały, że  $\text{CeSi}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}$  ma właściwości metaliczne – wartość  $\rho$  maleje wraz z obniżaniem temperatury. Analiza zależności  $\rho(T)$  poniżej  $T_C$  modelem znanym z literatury pozwoliła mi na wyznaczenie wartości oporu resztkowego  $\rho_0 = 3,02(1) \mu\Omega\text{m}$ , sztywności fal spinowych  $A = 5,2(2) \times 10^{-3} \mu\Omega\text{mK}^{-2}$  i przerwy energetycznej w spektrum fal spinowych  $\Delta_R = 5,8(9)$  K. Wyzaczyłem parametry termoelektryczne, których maksymalne wartości pojawiają się w  $T \sim 80$  K i wynoszą  $\text{PF} = 7,5(1) \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  a  $zT = 3,8 \times 10^{-4}$ . Niskie wartości tych parametrów wynikają ze stosunkowo dużego oporu elektrycznego i niewielkiej wartości  $S$  ( $< 6 \mu\text{VK}^{-1}$ ).

Piąta, ostatnia grupa badanych przeze mnie materiałów oparta jest o Gd. Czysty Gd jak i jego związki,  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$  oraz  $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ , są dobrze znanymi materiałami magnetokalorycznymi o wysokich wartościach  $\Delta S_m$  i  $\Delta T_{ad}$  w okolicy temperatury pokojowej [34]. Wszystkie te materiały są ferromagnetyki z  $T_C$  wynoszącą 294 K, 340 K i 276 K, odpowiednio dla Gd,  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$  oraz  $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ . Celem pracy [H5] było zbadanie wpływu różnych metod modyfikacji na właściwości magnetokaloryczne tych materiałów. Na początku określiłem **wpływ modyfikacji składu chemicznego** na właściwości magnetyczne i magnetokaloryczne związku  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$ , w którym część Si zastępowałem B oraz zbadalem właściwości magnetokaloryczne **kompozytów** powstałych z połączenia czystego Gd i związku  $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ . W tej pracy sprawdziłem czy poprzez odpowiednią modyfikację możliwe jest zwiększenie odpowiedzi magnetokalorycznej tych materiałów. Próbkę z serii  $\text{Gd}_5\text{Si}_{4-x}\text{B}_x$ , gdzie  $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5$ , powstały w procesie topienia indukcyjnego. W ich przygotowanie i pomiary zaangażowany był mgr inż. Paweł Nowotny, ówczesny student Politechniki Poznańskiej, który realizował swoją pracę magisterską i inżynierską pod opieką prof. dr. hab. Tomasza Tolińskiego, a ja pełniłem funkcję promotora pomocniczego obu tych prac. Po topieniu próbki były wygrzewane w  $920^\circ\text{C}$  przez 4h. Pomiary XRD wykazały, że poza oczekiwaną fazą  $\text{Gd}_5\text{Si}_{4-x}\text{B}_x$  krystalizującą w strukturze rombowej (grupa przestrzenna  $Pnma$ , nr 62), pojawiały się inne fazy binarne, takie jak  $\text{Gd}_5\text{Si}_3$  ( $P6_3/mcm$ , nr 193) i  $\text{GdSi}$  ( $Pnma$ , nr 62). Pomiary magnetyczne pokazały, że uporządkowanie ferromagnetyczne jest zachowane dla wszystkich składów z B. **Zmianie uległa wartość  $T_C$ , która malała (od 336 K dla  $x = 0$ ) wraz ze wzrostem zawartości B, i zbliżała się do temperatury pokojowej (332 K dla  $x = 0,5$ ), co z punktu widzenia zastosowań do budowy chłodziarki magnetycznej pracującej w temperaturze pokojowej jest pozytywnym aspektem.** Wartość  $\Delta S_m$  wyznaczona z pomiarów izotermicznej magnetyzacji również się zmieniała. Zaobserwowałem, że dla próbki z  $x = 0,1$  i  $0,2$  absolutna wartość  $\Delta S_m$  nieznacznie wzrosła (8,2 i 7,3

$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) w porównaniu z wartością zaobserwowaną dla czystego  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$  ( $6,9 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Dla pozostałych próbek  $\Delta S_m$  była mniejsza niż dla związku wyjściowego. Zmiany w zależności  $\Delta S_m(T)$  dla serii  $\text{Gd}_5\text{Si}_{4-x}\text{B}_x$  widać dobrze na rysunku 6. Wraz ze wzrostem  $\Delta S_m$  zaobserwowano wzrost wartości RCP od  $528 \text{ J kg}^{-1}$  dla czystego związku  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$  do wartości  $623 \text{ J kg}^{-1}$  dla stopu  $\text{Gd}_5\text{Si}_{3,9}\text{B}_{0,1}$ . **Zatem niewielki dodatek B prowadzi do poprawienia właściwości magnetokalorycznych związku  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$ .**

Kolejnym punktem badań było zbadanie wpływu **mielenia mechanicznego**, za pomocą młyna kulowego, na magnetokaloryczną odpowiedź związku  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$ . Celem tych badań było sprawdzenie, czy mielenie doprowadzi do poprawy właściwości magnetokalorycznych, co wcześniej było obserwowane w literaturze dla innych materiałów [59]. Próbka została zmielona w młynie kulowym z wykorzystaniem misy i kul (8 sztuk o średnicy 19,8 mm) wykonanych ze stali nierdzewnej. Próbka była mielona z prędkością 80 obrotów na minutę w atmosferze argonu przez czas do 10 h. Okazało się, że już po 2 h próbka ulega istotnej degradacji strukturalnej. Pogorszeniu uległy również właściwości magnetyczne i magnetokaloryczne. Przejście magnetyczne stało się bardzo rozmyte i przesunęło się w kierunku niższych temperatur  $T_C = 286 \text{ K}$ . Wartość  $|\Delta S_m|$  spadła do  $1,6 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  dla  $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$ . Po 10 h mielenia próbka  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$  uległa całkowitej degradacji. Zatem przeprowadzone mielenie w danych warunkach **nie prowadzi do poprawy właściwości magnetokalorycznych związku  $\text{Gd}_5\text{Si}_4$ .**



**Rys. 5.** (a) Zależność  $\Delta S_m$  od temperatury dla stopów z serii  $\text{Gd}_5\text{Si}_{4-x}\text{B}_x$  dla zmiany  $\mu_0\Delta H = 5 \text{ T}$ . (b) Zależność temperaturowa  $\Delta S_m$  dla Gd,  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$  oraz kompozytów powstałych na ich bazie. Wartość  $\Delta S_m$  wyznaczono dla zmiany pola magnetycznego  $\mu_0\Delta H$  o  $5 \text{ T}$ . Linia przerywana reprezentuje wynik obliczeń teoretycznych zgodnie z modelem opisanym w tekście.

W kolejnej części pracy [H5] badałem **właściwości magnetokaloryczne kompozytów** składających się z Gd i  $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$  w stosunkach masowych 1:1 i 1:2. Kompozyty powstały ze sprasowanych na zimno proszków materiałów wyjściowych uprzednio zmielonych w młynie kulowym na jednorodny proszek. Pomiary XRD i ich analiza wykazały, że struktura krystalograficzna obu składników została zachowana po procesie mielenia i prasowania. Co ciekawe, materiały kompozytowe charakteryzują się właściwościami zbliżonymi do tych dla czystego Gd. Wszelkie oznaki przejścia fazowego pierwszego rodzaju znikły. Prawdopodobnie wynika to z oddziaływań magnetycznych pomiędzy ziarnami różnych faz. Maksymalna wartość  $\Delta S_m$  materiałów kompozytowych pojawiała się w temperaturze  $T \sim 280 \text{ K}$ , czyli pomiędzy tą dla czystego Gd  $T \sim 295 \text{ K}$  i czystego związku  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ ,  $T \sim 276 \text{ K}$ . Tym samym, pomimo obniżenia maksymalnej wartości  $\Delta S_m$  **zwiększono zakres temperatur w okolicy temperatury pokojowej, w którym znaczna wartość  $\Delta S_m$  występuje.** Wyniki eksperymentalne dla próbek kompozytowych porównałem z wynikami teoretycznymi otrzymanymi z obliczeń w ramach prostego modelu empirycznego, który zakłada, że zależność  $\Delta S_m^{\text{comp}}(T)$  materiału kompozytowego jest prostą kombinacją liniową zależności  $\Delta S_m(T)$  składników tworzących dany kompozyt: czystego Gd  $\Delta S_m^{\text{I}}(T)$  i związku  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$   $\Delta S_m^{\text{II}}(T)$ . Model

ten można wyrazić za pomocą następującego równania:  $\Delta S_m^{\text{comp}}(T) = (1-x) \Delta S_m^{\text{I}}(T) + x \Delta S_m^{\text{II}}(T)$ , gdzie  $x$  to ilość jednej z faz. Jak widać na rysunku 5b, model teoretyczny nie najlepiej oddaje wyniki eksperymentalne. Wynika to prawdopodobnie ze zbyt dużego uproszczenia modelu, który nie uwzględnia wielu istotnych aspektów.

## Podsumowanie

W przedstawionym cyklu 10 publikacji zbadałem właściwości fizyczne serii różnych trójskładnikowych materiałów zawierających pierwiastki metali ziem rzadkich. W szczególności skupiłem się na **właściwościach magnetycznych i magnetokalorycznych, które powiązane są z potencjałem aplikacyjnym**. Dla badanych materiałów **po raz pierwszy określono parametry charakteryzujące efekt magnetokaloryczny**. W ramach podsumowania wartości określające właściwości magnetyczne i magnetokaloryczne badanych w ramach cyklu publikacji materiałów zabrano w **Tabeli 1**. Natomiast na rysunku 6 wykreśliłem **zależność  $\Delta S_m(T)$  badanych materiałów dla  $\mu_0 \Delta H = 2$  T**. Wykres ten pozwala bezpośrednio porównać wielkość MCE w badanych materiałach w szerokim zakresie temperatur. Największą wartość  $|\Delta S_m| = 6,2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  dla  $\mu_0 \Delta H = 2 \text{ T}$  zaobserwowałem dla związku TmNiSn w temperaturze 3,5 K. Temperatura ta jest blisko temperatury wrzenia  $^4\text{He}$  (4,22 K) czy  $^3\text{He}$  (3,19 K), zatem można by ten materiał wykorzystać do budowy skraplarki tych pierwiastków. Najniższą wartość  $|\Delta S_m| = 0,3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (dla  $\mu_0 \Delta H = 2 \text{ T}$  w  $T = 48 \text{ K}$ ) spośród badanych materiałów wykazuje stop GdCu<sub>4</sub>Mn, który jest klastrowym szkłem spinowym.

**Tabela 1.** Zestawienie wartości parametrów dla badanych materiałów w pracach składających się na osiągnięcie naukowe. Skład chemiczny materiałów magnetycznych wraz z wartościami parametrów magnetokalorycznych:  $T_{\text{ord}}$  – temperatura uporządkowania,  $\mu_0 \Delta H$  – wartość zmiany pola magnetycznego,  $|\Delta S_m|^{\text{MAX}}$  – maksymalna wartość zmiany entropii, RCP – wartość względnej mocy chłodniczej, TEC(5) – wartość TEC dla okna temperatury 5 K,  $\Delta T_{\text{ad}}$  – wartość zmiany temperatury adiabatycznej, Ref. - źródło danych.

L.P.	Materiał	$T_{\text{ord}}$ (K)	$\mu_0 \Delta H$ (T)	$ \Delta S_m ^{\text{MAX}}$ (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	RCP (J kg <sup>-1</sup> )	TEC(5) (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta T_{\text{ad}}$ (K)	Ref.
1	DyNiSb	3,1	3	5,2	58	-	2,7	[H2]
2	DyNiSn	7,6	5	8,0	130	8,7	0,12*	[H10]
3	TmNiSn	2,4	3	10,5	81	-	7,7	[H3]
4	GdCu <sub>4</sub> Mn	65,5	5	1,3	125	1,2	0,5	[H6]
5	LaCu <sub>4</sub> Mn	33	-	-	-	-	-	[H1]
6	CeCrGe <sub>3</sub>	70	5	2,2	57	-	0,8	[H4]
7	NdCrGe <sub>3</sub>	122	5	2,5	86	2,5	1,2	[H9]
8	CeSi <sub>1,2</sub> Ga <sub>0,8</sub>	12,5	5	6,5	51	-	-	[H7]
9	CeSi <sub>1,3</sub> Ga <sub>0,7</sub>	10,5	5	5,7	32,8	-	3,4	[H8]
10	Gd <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>	336	5	6,9	528	-	-	[H5]
11	Gd <sub>5</sub> Si <sub>3,95</sub> B <sub>0,05</sub>	334	5	6,8	536	-	-	[H5]
12	Gd <sub>5</sub> Si <sub>3,9</sub> B <sub>0,1</sub>	333	5	8,2	623	-	-	[H5]
13	Gd <sub>5</sub> Si <sub>3,8</sub> B <sub>0,2</sub>	333	5	7,3	577	-	-	[H5]
14	Gd <sub>5</sub> Si <sub>3,5</sub> B <sub>0,5</sub>	332	5	4,7	412	-	-	[H5]
15	(Gd) <sub>0,5</sub> (Gd <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> ) <sub>0,5</sub>	290	5	9,0	478	-	-	[H5]
16	(Gd) <sub>0,66</sub> (Gd <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> ) <sub>0,34</sub>	290	5	8,5	511	-	-	[H5]

\* - wartość wyznaczona dla zmiany pola magnetycznego  $\mu_0 \Delta H = 1 \text{ T}$ .

Jako **najważniejsze osiągnięcie dla przedstawionego cyklu uważam określenie efektu magnetokalorycznego** dla wybranej grupy materiałów na bazie metali ziem rzadkich poprzez wyznaczanie zależności od temperatury i zmiany pola magnetycznego takich parametrów jak  $\Delta S_m$

**i RCP.** Dodatkowo, dla wybranych próbek, wyznaczyłem wartości  $\Delta T_{ad}$  i TEC. Wyznaczone wartości parametrów magnetycznych i magnetokalorycznych pozwoliły **określić ich potencjał aplikacyjny** i tym samym **rozszerzyć bazę materiałów** do budowy chłodziarek magnetycznych. Przeprowadzone badania pozwoliły po raz pierwszy opisać szereg właściwości fizycznych badanych materiałów. Uważam, że postawione cele prac zostały osiągnięte. Otrzymane wartości parametrów magnetokalorycznych nie są rekordowo wysokie, zatem potencjał aplikacyjny wszystkich badanych materiałów należy określić jako niski. **W świetle przeprowadzonych badań i otrzymanych wyników, stwierdzam, że hipoteza badań przedstawiona we wstępie została zweryfikowana negatywnie.** Mimo to, badania dostarczają istotnych informacji na temat badanych materiałów, ich właściwości fizycznych, efektów w których w nich występują oraz sugerują kierunki w których materiały te można by rozwijać.

**Do innych ważnych osiągnięć zaliczam:**

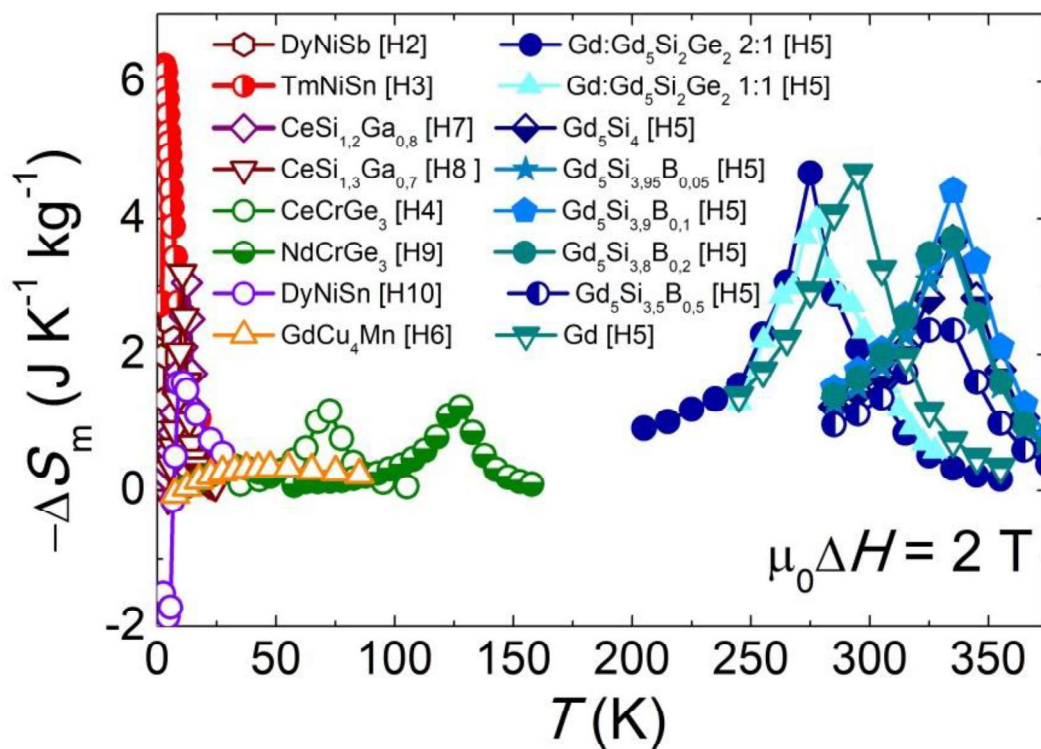
- po raz pierwszy wyznaczanie temperatury Neéla dla związku TmNiSn,
- pomiar oporu elektrycznego związku TmNiSn i dopasowanie tych danych modelem Blocha-Grüneisena-Motta,
- wyznaczenie ciepła właściwego dla DyNiSb i DyNiSn,
- wykazanie, że stop LaCu<sub>4</sub>Mn jest kanonicznym szkłem spinowy, a stop GdCu<sub>4</sub>Mn klastrowym szkłem spinowym,
- wyznaczenie parametru frustracji magnetycznej dla LaCu<sub>4</sub>Mn,
- zweryfikowanie, że frustracja magnetyczna w GdCu<sub>4</sub>Mn nie prowadzi do zwiększonej odpowiedzi magnetokalorycznej,
- zmierzenie efektu pamięci magnetycznej dla GdCu<sub>4</sub>Mn,
- wyznaczenie właściwości termoelektrycznych i magnetooporowych dla GdCu<sub>4</sub>Mn,
- pokazanie, że w związku NdCrGe<sub>3</sub> dwa następujące po sobie przejścia magnetyczne nie prowadzą do znacznego zwiększenia wartości względnej mocy chłodniczej,
- stworzenie magnetycznego diagramu fazowego dla NdCrGe<sub>3</sub>,
- wyznaczenie parametrów termoelektrycznych dla CeCrGe<sub>3</sub> i NdCrGe<sub>3</sub> w szerokim zakresie temperatur i określenie ich potencjału aplikacyjnego,
- zbadanie struktury krystalograficznej dla stopów CeSi<sub>1,3</sub>Ga<sub>0,7</sub> i CeSi<sub>1,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>,
- wyznaczenie ciepła właściwego dla CeSi<sub>1,3</sub>Ga<sub>0,7</sub> i CeSi<sub>1,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>,
- obliczenie struktury elektronowej i energii tworzenia dla CeSi<sub>1,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>,
- zbadanie właściwości termoelektrycznych dla CeSi<sub>1,2</sub>Ga<sub>0,8</sub>,
- wytworzenie po raz pierwszy roztworów stałych Gd<sub>5</sub>Si<sub>4-x</sub>B<sub>x</sub>,
- pokazanie, że podstawianie B w związku Gd<sub>5</sub>Si<sub>4</sub> prowadzi do obniżenia jego temperatury Curie,
- wykazanie, że mielenie kulowe nie prowadzi do poprawy właściwości magnetokalorycznych związku Gd<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>,
- wytworzenie kompozytów na bazie Gd i związku Gd<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>,

Przeprowadzone przeze mnie badania skupiały się głównie na właściwościach strukturalnych, magnetycznych i magnetokalorycznych. Dla wybranych materiałów (CeCrGe<sub>3</sub>, NdCrGe<sub>3</sub>, CeSi<sub>1,2</sub>Ga<sub>0,8</sub> i GdCu<sub>4</sub>Mn) badałem właściwości transportowe w celu określenia wielkości efektu termoelektrycznego. Niemniej potencjał badawczych tych materiałów nie został w pełni wykorzystany i dalsze badania w kierunku właściwości wytrzymałościowych, katalitycznych czy biologicznych (np. właściwości antymikrobiologiczne) mogą być prowadzone.

Znalezienie odpowiedniego materiału magnetokalorycznego jest zadaniem trudnym i pracochłonnym, a otrzymywane wartości zmiany temperatury w pojedynczym cyklu nie są odpowiednio duże, dlatego obecnie szuka się materiałów w których jednocześnie mogą występować różne efekty kaloryczne co ma przełożyć się na zwiększoną zmianę temperatury i większą wydajność

urządzeń opartych o te materiały. Wśród nich można wymienić takie efekty jak efekt elektrokaloryczny, barokaloryczny czy elastokaloryczny, gdzie czynnikiem zewnętrznym jest pole elektryczne, ciśnienie czy naprężenie. Gdy w materiale rejestruje się kilka efektów kalorycznych mówimy o występowaniu efektu multikalorycznego. W literaturze widać wyraźnie wzrost zainteresowania tą tematyką, którą również chciałbym się w najbliższej przyszłości zająć.

Pozostałe osiągnięcia naukowe niestanowiące wyżej opisanego cyklu publikacji znajdują się w punkcie 5.



**Rys. 6.** Wartość zmiany entropii w funkcji temperatury  $\Delta S_m(T)$  przy zmianie pola magnetycznego  $\mu_0\Delta H = 2 \text{ T}$  dla materiałów badanych w ramach cyklu publikacji.

## Referencje

- [1] O. Gutfleisch, M.A. Willard, E. Brück, C.H. Chen, S.G. Sankar, J.P. Liu, Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient, *Adv. Mater.* 23 (2011) 821–842. <https://doi.org/10.1002/adma.201002180>.
- [2] V. Franco, J.S. Blázquez, J.J. Ipus, J.Y. Law, L.M. Moreno-Ramírez, A. Conde, Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices, *Progress in Materials Science.* 93 (2018) 112–232. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.005>.
- [3] P. Weiss, A. Piccard, Le phénomène magnétocalorique, *J. Phys. Theor. Appl.* 7 (1917) 103–109. <https://doi.org/10.1051/jphystap:019170070010300>.
- [4] G.V. Brown, Magnetic heat pumping near room temperature, *Journal of Applied Physics.* 47 (1976) 3673–3680. <https://doi.org/10.1063/1.323176>.
- [5] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Jr., Giant Magnetocaloric Effect in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ , *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494–4497. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4494>.
- [6] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, Rare Earths and Magnetic Refrigeration, *Journal of Rare Earths.* 24 (2006) 641–647. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60001-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60001-5).

- [7] P. Xu, L. Hu, Z. Zhang, H. Wang, L. Li, Electronic structure, magnetic properties and magnetocaloric performance in rare earths (RE) based  $\text{RE}_2\text{BaZnO}_5$  (RE = Gd, Dy, Ho, and Er) compounds, *Acta Materialia*. 236 (2022) 118114. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118114>.
- [8] T. Numazawa, K. Kamiya, T. Utaki, K. Matsumoto, Magnetic refrigerator for hydrogen liquefaction, *Cryogenics*. 62 (2014) 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2014.03.016>.
- [9] Y. Hakuraku, H. Ogata, A rotary magnetic refrigerator for superfluid helium production, *Journal of Applied Physics*. 60 (1986) 3266–3268. <https://doi.org/10.1063/1.337716>.
- [10] H. Ansarinassab, H. Hajabdollahi, M. Fatimah, Conceptual design of LNG regasification process using liquid air energy storage (LAES) and LNG production process using magnetic refrigeration system, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. 46 (2021) 101239. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101239>.
- [11] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Magnetocaloric effect from indirect measurements: Magnetization and heat capacity, *Journal of Applied Physics*. 86 (1999) 565–575. <https://doi.org/10.1063/1.370767>.
- [12] K.K. Nielsen, H.N. Bez, L. von Moos, R. Bjørk, D. Eriksen, C.R.H. Bahl, Direct measurements of the magnetic entropy change, *Review of Scientific Instruments*. 86 (2015) 103903. <https://doi.org/10.1063/1.4932308>.
- [13] C.M. Xiong, J.R. Sun, Y.F. Chen, B.G. Shen, J. Du, Y.X. Li, Relation between magnetic entropy and resistivity in  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ , *IEEE Transactions on Magnetics*. 41 (2005) 122–124. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2004.840132>.
- [14] L.D. Griffith, Y. Mudryk, J. Slaughter, V.K. Pecharsky, Material-based figure of merit for caloric materials, *Journal of Applied Physics*. 123 (2018) 034902. <https://doi.org/10.1063/1.5004173>.
- [15] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, Magnetocaloric Materials, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 387–429. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.387>.
- [16] J.Y. Law, V. Franco, Review on magnetocaloric high-entropy alloys: Design and analysis methods, *Journal of Materials Research*. 38 (2023) 37–51. <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00712-0>.
- [17] J.H. Belo, A.L. Pires, J.P. Araújo, A.M. Pereira, Magnetocaloric materials: From micro- to nanoscale, *Journal of Materials Research*. 34 (2019) 134–157. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.352>.
- [18] B.F. Yu, Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, Z. Chen, Review on research of room temperature magnetic refrigeration, *International Journal of Refrigeration*. 26 (2003) 622–636. [https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(03\)00048-3](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(03)00048-3).
- [19] T. Gottschall, K.P. Skokov, M. Fries, A. Taubel, I. Radulov, F. Scheibel, D. Benke, S. Riegg, O. Gutfleisch, Making a Cool Choice: The Materials Library of Magnetic Refrigeration, *Advanced Energy Materials*. 9 (2019) 1901322. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901322>.
- [20] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, K. Fukamichi, Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  compounds and their hydrides, *Phys. Rev. B*. 67 (2003) 104416. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.104416>.
- [21] T. Toliński, K. Synoradzki, Specific heat and magnetocaloric effect of the  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  ferromagnet, *Intermetallics*. 47 (2014) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.12.005>.
- [22] K. Synoradzki, K. Urban, P. Skokowski, H. Głowiński, T. Toliński, Tuning of the Magnetocaloric Properties of  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  Compound by Chemical Modification, *Magnetism*. 2 (2022) 56–73. <https://doi.org/10.3390/magnetism2010005>.
- [23] Y. Kuang, X. Hao, Z. Zhang, B. Yang, B. Li, Z. Li, H. Yan, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo, Barocaloric and magnetocaloric effects in isostructurally alloyed  $(\text{MnCoGe})-(\text{CuCoSn})$

- systems, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 543 (2022) 168639. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168639>.
- [24] H. Wada, Y. Tanabe, Giant magnetocaloric effect of  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ , *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3302–3304. <https://doi.org/10.1063/1.1419048>.
- [25] A. Planes, L. Mañosa, M. Acet, Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys, *J. Phys.: Condens. Matter*. 21 (2009) 233201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/23/233201>.
- [26] N.T. Trung, L. Zhang, L. Caron, K.H.J. Buschow, E. Brück, Giant magnetocaloric effects by tailoring the phase transitions, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 172504. <https://doi.org/10.1063/1.3399773>.
- [27] P. Gębara, Z. Śniadecki, Structure, magnetocaloric properties and thermodynamic modeling of enthalpies of formation of (Mn,X)-Co-Ge (X = Zr, Pd) alloys, *Journal of Alloys and Compounds*. 796 (2019) 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.341>.
- [28] O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications, *Nature*. 415 (2002) 150–152. <https://doi.org/10.1038/415150a>.
- [29] A. Barman, S. Kar-Narayan, D. Mukherjee, Caloric Effects in Perovskite Oxides, *Adv. Mater. Interfaces*. 6 (2019) 1900291. <https://doi.org/10.1002/admi.201900291>.
- [30] V.E. Salazar-Muñoz, A. Lobo Guerrero, S.A. Palomares-Sánchez, Review of magnetocaloric properties in lanthanum manganites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 562 (2022) 169787. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169787>.
- [31] L. Li, M. Yan, Recent progresses in exploring the rare earth based intermetallic compounds for cryogenic magnetic refrigeration, *Journal of Alloys and Compounds*. 823 (2020) 153810. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153810>.
- [32] L.M. Moreno-Ramírez, J.Y. Law, Á. Díaz-García, V. Franco, Advanced Magnetocaloric Materials, in: A.S.M.A. Haseeb (Ed.), *Encyclopedia of Materials: Electronics*, Academic Press, Oxford, 2023: pp. 616–632. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819728-8.00068-1>.
- [33] A. Szytuła, Crystal structures and magnetic properties of RTX rare earth intermetallics, Wydaw. Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 1998.
- [34] V. Franco, J.S. Blázquez, B. Ingale, A. Conde, The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models, *Annual Review of Materials Research*. 42 (2012) 305–342. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100356>.
- [35] X. Zhang, B. Zhang, S. Yu, Z. Liu, W. Xu, G. Liu, J. Chen, Z. Cao, G. Wu, Combined giant inverse and normal magnetocaloric effect for room-temperature magnetic cooling, *Physical Review B*. 76 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.132403>.
- [36] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J Appl Cryst.* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- [37] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B: Condensed Matter*. 192 (1993) 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I).
- [38] A. Arrott, Criterion for Ferromagnetism from Observations of Magnetic Isotherms, *Physical Review*. 108 (1957) 1394–1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1394>.
- [39] B.K. Banerjee, On a generalised approach to first and second order magnetic transitions, *Physics Letters*. 12 (1964) 16–17. [https://doi.org/10.1016/0031-9163\(64\)91158-8](https://doi.org/10.1016/0031-9163(64)91158-8).
- [40] K. Ciesielski, K. Synoradzki, I. Wolańska, P. Stachowiak, L. Kępiński, A. Jeżowski, T. Toliński, D. Kaczorowski, High-temperature power factor of half-Heusler phases  $\text{RENiSb}$  (RE = Sc, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), *Journal of Alloys and Compounds*. 816 (2020) 152596. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152596>.

- [41] S.K. Dhar, R. Kulkarni, P. Manfrinetti, M.L. Fornasini, C. Bernini, Structure and magnetic properties of  $\text{RCu}_4\text{Mn}$  ( $\text{R} = \text{La} - \text{Gd}$ ), *Physical Review B*. 77 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.054424>.
- [42] M.E. Zhitomirsky, Enhanced magnetocaloric effect in frustrated magnets, *Physical Review B*. 67 (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.104421>.
- [43] A.P. Ramirez, Strongly Geometrically Frustrated Magnets, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 24 (1994) 453–480. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.24.080194.002321>.
- [44] J.A. Mydosh, Spin glasses: redux: an updated experimental/materials survey, *Reports on Progress in Physics*. 78 (2015) 052501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/5/052501>.
- [45] J.R.L. de Almeida, D.J. Thouless, Stability of the Sherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model, *J. Phys. A: Math. Gen.* 11 (1978) 983–990. <https://doi.org/10.1088/0305-4470/11/5/028>.
- [46] R. Mathieu, M. Hudl, P. Nordblad, Memory and rejuvenation in a spin glass, *EPL*. 90 (2010) 67003. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/90/67003>.
- [47] F.J. Blatt, P.A. Schroeder, C.L. Foiles, D. Greig, *Thermoelectric Power of Metals*, Springer US, Boston, MA, 1976. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4268-7>.
- [48] H. Bie, O.Ya. Zelinska, A.V. Tkachuk, A. Mar, Structures and Physical Properties of Rare-Earth Chromium Germanides  $\text{RECrGe}_3$  ( $\text{RE} = \text{La-Nd, Sm}$ ), *Chem. Mater.* 19 (2007) 4613–4620. <https://doi.org/10.1021/cm071276+>.
- [49] A. Herrero, A. Oleaga, I.R. Aseguinolaza, A.J. Garcia-Adeva, E. Apiñaniz, A.V. Garshev, V.O. Yapaskurt, A.V. Morozkin, Tailoring the magnetocaloric, magnetic and thermal properties of  $\text{Dy}_6(\text{Fe,Mn})\text{X}_2$  intermetallics ( $\text{XSb, Te, Bi}$ ), *Journal of Alloys and Compounds*. 890 (2022) 161849. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161849>.
- [50] X. Yang, J. Pan, Y. Shi, K. Sun, L. Cao, W. Sun, Magnetic Properties of the Hexagonal Ferromagnet  $\text{NdCrGe}_3$  Showing Metamagnetic Transition and Negative Magnetocaloric Effect, *J. Phys. Chem. C*. 125 (2021) 23370–23382. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06285>.
- [51] U.S. Kaluarachchi, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, V. Taufour, Tricritical wings and modulated magnetic phases in  $\text{LaCrGe}_3$  under pressure, *Nature Communications*. 8 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00699-x>.
- [52] C. Grazioli, Z. Hu, M. Knupfer, G. Graw, G. Behr, M.S. Golden, J. Fink, H. Giefers, G. Wortmann, K. Attenkofer, Characteristic temperature dependence of the 4f occupancy in the Kondo system  $\text{CeSi}_2$ , *Phys. Rev. B*. 63 (2001) 115107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.115107>.
- [53] M. Takahashi, H. Tanaka, T. Satoh, M. Kohgi, Y. Ishikawa, T. Miura, H. Takei, Multiple Phase Transitions of Single Crystalline  $\text{CeGa}_2$ , *J. Phys. Soc. Jpn.* 57 (1988) 1377–1383. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.57.1377>.
- [54] S. Doniach, The Kondo lattice and weak antiferromagnetism, *Physica B+C*. 91 (1977) 231–234. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(77\)90190-5](https://doi.org/10.1016/0378-4363(77)90190-5).
- [55] M. Lang, B. Wolf, A. Honecker, Y. Tsui, D. Jaiswal-Nagar, U. Tutsch, G. Hofmann, A. Prokofiev, P.T. Cong, N. Krüger, F. Ritter, W. Assmus, Magnetic cooling through quantum criticality, *J. Phys.: Conf. Ser.* 400 (2012) 032043. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/400/3/032043>.
- [56] T. Liu, X.-Y. Liu, Y. Gao, H. Jin, J. He, X.-L. Sheng, W. Jin, Z. Chen, W. Li, Significant inverse magnetocaloric effect induced by quantum criticality, *Phys. Rev. Res.* 3 (2021) 033094. <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.3.033094>.
- [57] H. Mori, N. Sato, T. Sato, An electronically-driven volume transition in  $\text{CeSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ , *Solid State Communications*. 49 (1984) 955–958. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(84\)90301-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)90301-6).

- [58] K.R. Priolkar, M.N. Rao, R.B. Prabhu, P.R. Sarode, S.K. Paranjpe, P. Raj, A. Sathymoorthy, Spin dynamics of  $\text{CeSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ ,  $0.7 \leq x \leq 1.3$ , Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 185 (1998) 375–378. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00039-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00039-0).
- [59] J.S. Blázquez, J.J. Ipus, L.M. Moreno-Ramírez, J.M. Álvarez-Gómez, D. Sánchez-Jiménez, S. Lozano-Pérez, V. Franco, A. Conde, Ball milling as a way to produce magnetic and magnetocaloric materials: a review, J Mater Sci. 52 (2017) 11834–11850. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1089-3>.

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowych.

Na pozostałe osiągnięcia naukowe składają się artykuły naukowe opublikowane w czasopismach naukowych. Referencje w poniższym tekście odnoszą się do szczegółowego wykazu opublikowanych prac naukowych w załączniku 5 (punkt II.1, [P1-P58]).

### 5.1. Publikacje stanowiące dorobek naukowy (poza cyklem publikacji wymienionych w punkcie 4) przed uzyskaniem stopnia doktora, opublikowane w czasopismach z bazy Journal Citation Reports (JCR).

Na dorobek naukowy przed uzyskaniem stopnia doktora składa się **15 prac** opublikowanych w czasopismach z bazy JCR [P1-P15]. **Siedem prac<sup>8</sup> [P2-P6,P12] związanych jest bezpośrednio z tematem pracy doktorskiej**, która dotyczyła **wpływu modyfikacji składu chemicznego na siłę hybrydyzacji elektronów 4f z elektronami przewodnictwa** w grupie stopów o ogólnym wzorze  $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{Mn}_y\text{Al}_{1-y}$ . W ramach tego układu badałem właściwości fizyczne czterech różnych grup materiałów obserwując przejścia pomiędzy stanem ciężkofermionowym, ferromagnetycznym, zachowaniem typu szkła spinowego oraz fluktuującą walencyjnością. Na samodzielnie wytworzonych próbkach polikrystalicznych wykonywałem pomiary namagnesowania, ciepła właściwego i oporu elektrycznego w szerokim zakresie temperatur. Następnie stosując modele empiryczne opisywałem otrzymane wyniki w celu wyznaczenia wartości szeregu parametrów fizycznych (np. temperatury uporządkowania magnetycznego, temperatury Kondo, współczynnika Sommerfelda), które pozwalały zaklasyfikować badane stopy do różnych klas materiałów. Jednym z najistotniejszych efektów tych prac było stworzenie **czterech diagramów fazowych** dla serii zupełnie nowych materiałów.

**Pięć z opublikowanych przed uzyskaniem stopnia doktora prac dotyczy efektu magnetokalorycznego w różnych związkach międzymetalicznych.** Prace powstały w ramach realizacji projektu nr N N507 219540 finansowanego przez MNiSW i kierowanego przez prof. dr. hab. Tomasza Tolińskiego. W ramach tych prac badałem takie związki jak  $\text{DyCo}_3\text{B}_2$  [P1],  $\text{GdNi}_4\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Si}$ ) [P7],  $\text{NdNiAl}_4$  [P7],  $\text{DyNi}_4\text{Si}$  [P13],  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  [P14]. W tych pracach brałem udział w pomiarach magnetycznych i analizie danych. W związkach  $\text{DyNi}_4\text{Si}$  i  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  badałem wpływ mielenia kulowego na strukturę krystaliczną oraz wielkości parametrów charakteryzujących efekt magnetokaloryczny. W obu przypadkach pokazałem, że mielenie prowadzi do zmniejszenia rozmiaru krystalitów oraz do obniżenia wartości parametrów magnetokalorycznych. Dla związku  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  redukcja rozmiaru krystalitów o 50% doprowadziła do spadku wartości w RCP o 28%. Kolejne **dwie prace dotyczyły serii roztworów stałych na bazie Ce**:  $\text{CeCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_4$  [P8] i  $\text{Ce}(\text{Ni}_{2-x}\text{Cu}_x)_2(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)_2$  [P9]. Moim zadaniem było przygotowanie próbek z serii  $\text{CeCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_4$ , a próbki z serii  $\text{Ce}(\text{Ni}_{2-x}\text{Cu}_x)_2(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)_2$  zostały dostarczone przez prof. M. Koterlyna z UKW. Dla obu serii próbek wykonałem pomiary strukturalne, magnetyczne, transportowe i termodynamiczne. Wspólnie z prof.

<sup>8</sup> Dwie kolejne publikacje [P16, P19] dotyczące pracy doktorskiej ukazały się po uzyskaniu stopnia doktora.

Tomaszem Tolińskim wykonaliśmy eksperymenty neutronowe w ILL w Grenoble dla próbek  $\text{CeCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_4$ . Brałem udział w analizie danych oraz pisaniu manuskryptów. Motywacją tych prac była tożsamość z prowadzonymi przeze mnie badaniami w ramach doktoratu. W pracy [P10] wykonywałem pomiary namagnesowania i magnetooporu dla zygzakowatych nanokolumn kobaltu wytworzonych w procesie epitaksji z wiązki molekularnej. Praca była częścią współpracy z grupą dr. hab. Tadeusza Lucińskiego, prof. IFM PAN.

## 5.2. Publikacje stanowiące dorobek naukowy (poza cyklem publikacji wymienionych w punkcie 4) po uzyskaniu stopnia doktora, opublikowane w czasopiśmie z bazy Journal Citation Reports.

Po uzyskaniu stopnia doktora byłem autorem i współautorem łącznie **45** prac w czasopiśmie z listy JCR. Tematykę prac można podzielić na cztery tematyczne grupy.

Pierwszy zbiór artykułów (**8 publikacji** [P27,P28,P32,P34,P42,P47,P49,P58]) dotyczy **efektu termoelektrycznego w fazach Heuslera** o ogólnym wzorze  $\text{RNiSb}$ . Prace te powstały podczas mojego stażu podoktorskiego w INTiBS PAN we Wrocławiu w ramach **projektu MAESTRO**, którego kierownikiem był prof. dr hab. Dariusz Kaczorowski. Przedstawione w tych pracach wyniki znalazły się w pracy doktorskiej dr. inż. Kamila Ciesielskiego, którego byłem promotorem pomocniczym. **Celem moich badań było określenie potencjału aplikacyjnego związków  $\text{RNiSb}$  w kontekście efektu termoelektrycznego.** Fazy Heuslera krystalizujące w strukturze  $\text{MgAgAs}$  oparte o pierwiastki metali przejściowych są dobrze znanymi materiałami termoelektrycznymi o dużym potencjale aplikacyjnym<sup>9</sup>. Natomiast potencjał aplikacyjny w kontekście efektu termoelektrycznego tych faz oparty o metale ziem rzadkich nie był znany. Przeprowadzone badania po raz pierwszy pokazały, że związki  $\text{RNiSb}$  są atrakcyjne do takich zastosowań. W ramach tych prac byłem odpowiedzialny za przygotowanie próbek do pomiarów transportowych, pomiary transportowe i termodynamiczne, oraz analizę otrzymanych danych. Prowadziłem pomiary oporu elektrycznego, magnetooporu, współczynnika Seebecka, przewodnictwa cieplnego, ciepła właściwego oraz współczynnika Halla. Pomiary wykonywałem w szerokim zakresie temperatur, w niektórych przypadkach od 2 do 900 K. Pomiary te następnie analizowałem wykorzystując znane z literatury modele empiryczne w celu wyznaczenia wartości różnych parametrów fizycznych. Wielkość tych parametrów następnie porównywałem z wynikami znanymi z literatury dla podobnych materiałów i określałem ich potencjał aplikacyjny. W szczególności interesowała mnie wartość termoelektrycznego współczynnika mocowego (ang. *power factor* -  $PF$ ) i termoelektrycznego współczynnika dobroci (ang. *figure of merit* -  $zT$ ). Wśród badanych materiałów najciekawszym okazał się związek  $\text{ScNiSb}$ , który charakteryzuje się dużą wartością współczynnika Seebecka ( $240 \mu\text{VK}^{-1}$ ) w okolicy  $T = 450 \text{ K}$  [P32]. Niestety, stosunkowo duża wartość przewodnictwa cieplnego ( $\sim 6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) tego związku prowadzi do niskiej maksymalnej wartości  $zT = 0,10$  (w  $T = 810 \text{ K}$ ). W celu poprawienia właściwości termoelektrycznych tego materiału niezbędne są odpowiednie modyfikacje (np. modyfikacja składu chemicznego, nanostrukturyzacja). Takie próby również zostały podjęte w pracach [P34] i [P49], gdzie badaliśmy wpływ modyfikacji składu chemicznego. Innym obiecującym związkiem jest  $\text{TmNiSb}$  [P42,P47,P58], którego maksymalna wartość współczynnika Seebecka przekracza  $200 \mu\text{VK}^{-1}$ , a dzięki znacznie mniejszemu przewodnictwu cieplnemu niż w przypadku  $\text{ScNiSb}$ , maksymalna wartość  $zT = 0,25 \text{ K}$  jest osiągalna w  $700 \text{ K}$  [P47].

Druga grupa prac dotyczy **właściwości fizyko-chemicznych materiałów na bazie magnetytu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )**. Po doktoracie współpracowałem z kilkoma krajowymi grupami badawczymi nad tego typu

---

<sup>9</sup> Próby masowej produkcji i komercjalizacji tych materiałów podjęła się firma Isabellenhütte Heusler GmbH & Co. KG.

materiałami. W ciągu pięciu lat (2017 - 2022) byłem współautorem **9 publikacji** [P23,P29,P30,P40,P41,P46,P50,P55,P56]. Prace [P23,P29,P30,P40,P46,P50] powstały w kooperacji z prof. dr. hab. Teofilem Jesionowski z Politechniki Poznańskiej, praca [P41] powstała we współpracy z dr. hab. Radosławem Mrówczyńskim z UAM, praca [P55] z dr. hab. n. farm. Piotrem Lulińskim z Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego, a praca [P56] z dr. hab. inż. Ireną Korus z Politechniki Śląskiej. Badania nad tymi materiałami prowadziłem w jednostce macierzystej IFM PAN, jak i podczas staży podoktorskich w INTiBS PAN we Wrocławiu i CNBM UAM w Poznaniu. Celem tych badań było wytworzenie nowych materiałów hybrydowych o różnych zastosowaniach np. w medycynie [P41], czy ochronie środowiska [P55]. Dodatek nanocząsteczek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  miał nadać kompozytom właściwości magnetycznych i np. zapewnić możliwość manipulowania materiałami za pomocą pola magnetycznego. **Moją rolą w tych pracach było zbadanie właściwości magnetycznych oraz strukturalnych badanych materiałów.** Istotnym aspektem było zweryfikowanie, czy otrzymane materiały mają właściwości superparamagnetyczne, które występują w odpowiednio małych cząsteczkach  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Dane z dyfrakcji rentgenowskiej analizowałem za pomocą metody Rietvelda określając skład fazowy kompozytów i wartości parametrów krystalograficznych zidentyfikowanych faz. Korzystając z równania Scherrera wyznaczałem **wielkość krystalitów  $\text{Fe}_3\text{O}_4$** . Natomiast z pomiarów namagnesowania w funkcji temperatury **wyznaczałem wartość temperatury blokowania  $T_B$** , która związana jest z rozmiarem cząsteczek. Analizowałem również pomiary namagnesowania w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego  $M(\mu_0 H)$  określając takie parametry jak pole koercji czy namagnesowanie nasycenia. Mając te wyniki oraz wyniki z metod mikroskopowych (np. SEM, TEM) uzyskanych przez innych współautorów, mogłem jednoznacznie stwierdzić, czy dane materiały są superparamagnetykami.

Trzecia grupa publikacji (**7 prac**) dotyczy **właściwości fizycznych roztworów stałych na bazie Ce** i dotyczyła trzech grup materiałów:  $\text{Ce}(\text{Cu}_{1-x}\text{Cu}_x)_4\text{Ga}$  [P17],  $\text{Ce}(\text{Ni}_{2-x}\text{Cu}_x)_2(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)_2$  [P22,P26] i  $\text{Ce}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$  [P21,P35,P48,P57]. We wszystkich przypadkach zainteresowany byłem wpływem modyfikacji składu chemicznego na siłę hybrydyzacji elektronów 4f z elektronami przewodnictwa, a tym samym na podstawowe właściwości fizyczne tych materiałów. Prace te głównie powstały w IFM PAN w grupie prof. dr. hab. Tomasza Tolińskiego oraz we współpracy z naukowcami z kraju i zagranicy. W pracach tych byłem częściowo odpowiedzialny za przygotowanie próbek i ich obróbkę mechaniczną, pomiary magnetyczne, transportowe, termodynamiczne, spektroskopowe i neutronowe. Brałem czynny udział w analizie danych i pisaniu manuskryptów. Prace dla serii  $\text{Ce}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$  stanowiły podstawę pracy doktorskiej dr. inż. Przemysława Skokowskiego, którego byłem promotorem pomocniczym.

**Pozostałe prace** [P18,P25,P43-P45,P51] dotyczą różnorodnych materiałów i nie mogą być zakwalifikowane do powyższych grup. Prace te powstały we współpracy z kilkoma grupami badawczymi z poznańskich ośrodków naukowych, a mój wkład ograniczał się do wykonania pewnego fragmentu badań. Wykorzystując analizę Rietvelda **badalem strukturę krystalograficzną stopów Heuslera  $\text{Fe}_2\text{MnGa}$** . Określałem zawartość faz tetragonalnej, regularnej typu BCC i FCC. Dodatkowo wykonałem również pomiary namagnesowania w funkcji temperatury i zewnętrznego pola magnetycznego. Te wyniki znalazły się w pracy [P18] oraz w rozdziale książki dotyczącej właściwości strukturalnych i magnetycznych faz Heuslera (załączniku 5, punkt II.2 [M1]), i były efektem współpracy z prof. dr. hab. Januszem Dubowikiem z IFM PAN. Wykonane przeze mnie pomiary magnetyczne cienkich wielowarstw V-Fe wykorzystane zostały w publikacji [P25], która powstała w grupie dr. hab. Lesława Smardza z IFM PAN i była częścią pracy doktorskiej dr. Agnieszki Raneckiej (Marczyńskiej), której byłem promotorem pomocniczym. W ramach kooperacji z zespołem prof. dr. hab. Teofila Jesionowskiego z Politechniki Poznańskiej, w pracy [P43] wykonałem **analizę danych dyfrakcyjnych dla kompozytów na bazie  $\text{TiO}_2\text{-MoO}_3$** . Określiłem m.in. skład fazowy, wartości parametrów krystalograficznych i rozmiar krystalitów. Otrzymane wyniki opisałem we

fragmencie publikacji i odnosiłem je do wyników otrzymanych przez współautorów innymi metodami pomiarowymi. Analizując właściwości magnetyczne nanokompozytu na bazie polidopaminy i  $\beta$ -FeOOH w pracy [P44] **wykazałem, że materiał ten ma paramagnetyczne właściwości**. Krzywe namagnesowania opisałem wykorzystując funkcję Brillouina. Wyniki te powstały w kooperacji z dr. hab. Radosławem Mrówczyńskim, prof. UAM z WCh UAM oraz dr. hab. Emersonem Coyem, prof. UAM z CNBM UAM. Praca [P45] powstała w trakcie mojego stażu podoktorskiego w CNBM UAM w grupie dr. hab. Mikołaja Lewandowskiego prof. UAM, gdzie zajmowałem się nanoszeniem ultracienkich warstw tlenku żelaza FeO na podłoże Ru(0001). Brałem udział w syntezie próbek, pomiarach ich właściwości za pomocą LEED, XPS i STM, oraz wstępnej analizie danych.

**6. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.**

Referencje w poniższym tekście odnoszą się do szczegółowego wykazu opublikowanych prac naukowych w załączniku 5 (punkt II.1, [P1-P59]).

Po doktoracie swoją działalność naukową prowadziłem nie tylko w macierzystym Instytucie Fizyki Molekularnej PAN, ale również w **Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych (INTiBS) PAN we Wrocławiu** i w **Centrum NanoBioMedycznym (CNBM) UAM w Poznaniu**. W latach 2016-2020 byłem zatrudniony w pełnym wymiarze godzin w tych **dwóch wymienionych instytucjach naukowych** na stanowisku **adiunkta/stażysty podoktorskiego (postdoc)**. Obie pozycje zdobyłem w ramach otwartego konkursu. W obu tych jednostkach **wykazałem się istotną aktywnością**, byłem zaangażowany w pracę naukową, dydaktyczną, organizatorską i popularyzatorską.

W INTiBS byłem zatrudniony w ramach grantu **MAESTRO NCN**, którego kierownikiem był prof. dr hab. Dariusz Kaczorowski. W trakcie stażu w INTiBS, który trwał od 01.09.2016 do 31.08.2019 powstało **20 artykułów** [P23,P24,P26-P40,P42,P43,P46,P47,P49,P58], których byłem współautorem. Trzy prace [**H2,H3,H4**], z artykułów zaliczanych do dorobku habilitacyjnego, powstały w całości w trakcie tego stażu podoktorskiego w INTiBS, a prace [**H5,H9,H10**] były efektem nawiązanej podczas stażu współpracy. W ramach stażu pracowałem głównie nad **właściwościami termoelektrycznymi stopów Heuslera** o ogólnym wzorze  $RNiSb$ . Wykonywane przeze mnie pomiary transportowe (opór elektryczny, współczynnik Seebecka, przewodnictwo cieplne, współczynnik Halla) w szerokim przedziale temperatur (2 - 900 K) posłużyły do określenia potencjału aplikacyjnego tej grupy materiałów w kontekście efektu termoelektrycznego. Analizując dane pomiarowe wyznaczałem wartości takich parametrów jak termoelektryczny współczynnik mocy (ang. *power factor* - PF) czy termoelektryczny współczynnik dobroci (ang. *figure of merit* -  $zT$ ). Poza pracami nad efektem termoelektrycznym prowadziłem badania nad materiałami magnetokalorycznymi i nanokompozytami na bazie magnetytu.

Podczas pobytu w INTiBS byłem **promotorem trzech prac dyplomowych** studentów wrocławskich uczelni oraz **promotorem pomocniczym** pracy doktorskiej dr. inż. Kamila Ciesielskiego (szczegółowa lista prac dyplomowych znajduje się w pkt. 7). W czasie wakacji opiekowałem się studentami odbywającymi praktyki i prowadziłem zajęcia w ramach szkoły letniej „Niskie Łąki” w 2017 roku. W czasie stażu pomagałem przy **organizacji konferencji 12th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals w 2018 roku**. Byłem też **odpowiedzialny za funkcjonowanie laboratorium** wysokotemperaturowych pomiarów transportowych.

Na stażu podoktorskim w CNBM UAM zatrudniony byłem w ramach projektu **First Team FNP**, którego kierownikiem był dr. hab. Mikołaj Lewandowski, prof. UAM. W trakcie tego rocznego

(01.09.2019 – 31.08.2020) stażu powstały **4 publikacje** [P41,P43-P45] dotyczące niskowymiarowych tlenków żelaza. Trzy z tych prac dotyczą materiałów w postaci proszków [P41,P43,P44]. Moją rolą było określenie właściwości magnetycznych badanych materiałów. Wykonane przez mnie pomiary namagnesowania w funkcji temperatury i zewnętrznego pola magnetycznego, ich analiza oraz analiza dyfraktogramów rentgenowskich wykazały, że materiały te charakteryzują się właściwościami superparamagnetycznymi. W pracy [P45] brałem udział w wytworzeniu ultracienkich warstw tlenku żelaza FeO na podłożu monokrystalicznym Ru(0001), a następnie badaniu jego właściwości za pomocą takich metod jak spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS), dyfraktometria elektronów niskoenergetycznych (ang. *low-energy electron diffraction* - LEED), i skaningowa mikroskopia tunelowa (ang. *scanning tunneling microscope* - STM).

Podczas staży realizowałem głównie prace badawcze związane z projektami których pomysłodawcami byli kierownicy projektów. Jednak dzięki swojemu zaangażowaniu byłem w stanie realizować w tym samym czasie również swoje własne pomysły oraz współpracować z innymi naukowcami.

Poza długoterminowymi stażami podoktorskimi realizowałem prace badawcze w innych jednostkach w kraju i zagranicą realizując m.in. pomiary na tzw. wielkoskalowej aparaturze badawczej. Brałem udział w kilku eksperymentach neutronowych w **Institut Laue-Langevin w Grenoble** we Francji (instrument IN4) i w **Helmholtz Zentrum w Berlinie** w Niemczech (instrument E6). Wyniki tych pomiarów ukazały się w pracach [P8,P15,P57]. W 2017 roku spędziłem 2 tygodnie w **Instytucie Fizyki Chemicznej Ciał Stałych Maxa Plancka w Dreźnie**, gdzie syntezowałem materiały termoelektryczne i badałem ich właściwości. Rezultatem tego pobytu są prace [P32,P43]. Szczegółowa lista moich pobytów krótkoterminowych znajduje się w Tabeli 7.2. w załączniku 5 (punkt II.7).

Poza pobytami badawczymi brałem również udział w szkołach i kursach organizowanych przez krajowe i zagraniczne instytucje. Tematyka wszystkich tych wydarzeń związana była z fizyko-chemią ciała stałego. Ich lista znajduje się w tabeli 6.1.

**Tabela 6.1.** Lista międzynarodowych szkół i kursów, w których uczestniczyłem.

Nazwa szkoły/kursu	Miasto, kraj	Długość trwania	Rok	Przed/po doktoracie
13th School on the Physics and Chemistry of the Actinides	on-line Rennes, Francja	4 dni	2021	po
High Entropy Alloys Workshop	on-line, Ljubljana, Słowenia	1 dzień	2021	po
ECMetAC Euroschool 2021	on-line, Liverpool, Anglia	5 dni	2021	po
ECMetAC Euroschool 2018	Kraków, Polska	5 dni	2018	po
C-MAC Euroschool 2017	Split, Chorwacja	5 dni	2017	po
34th Berlin School on Neutron Scattering	Berlin, Niemcy	9 dni	2014	przed
The European School on Magnetism	Târgoviște, Rumunia	12	2011	przed

Do aktywności w innych instytucjach zaliczyć należy wygłoszone przeze mnie wykłady. (wszystkie wygłoszone po otrzymaniu stopnia doktora). Ich lista wraz z tytułami i datami wygłoszenia znajduje się w tabeli 6.2.

**Tabela 6.2.** Spis wykładów wygłoszonych w innych instytucjach krajowych i zagranicznych.

Tytuł wykładu	Miejsce	Data	Przed/po doktoracie
Thermoelectric properties of the half-Heusler phase ScNiSb	CNBM, UAM, Poznań	07.11.2019	po
Fazy Heuslera z ziemią rzadką jako materiały termoelektryczne i magnetokaloryczne	Uniwersytet Śląski, Katowice	10.05.2018	po
Thermoelectric properties of the half-Heusler phase ScNiSb	INTiBS, PAN, Wrocław	21.11.2018	po
Thermoelectric and magnetocaloric properties of rare-earth based half-Heusler phases	INTiBS, PAN, Wrocław	21.03.2018	po
Własności magnetyczne, elektryczne i termodynamiczne związków $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_4Mn_yAl_{1-y}$	INTiBS, PAN, Wrocław	05.10.2016	po
Magnetic, electrical and thermodynamic properties of $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_4Mn_yAl_{1-y}$ compounds	HZB, Berlin	04.08.2015	po

## 7. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

Od początku swojej kariery naukowej angażowałem się w działalność organizatorką, różne projekty dydaktyczne, czy popularyzatorskie. Moja działalność dydaktyczna koncentruje się głównie na **bezpośredniej opiece nad studentami** realizującymi **prace dyplomowe, staże i praktyki**. W latach 2015 - 2023 byłem **promotorem i promotorem pomocniczym dziesięciu prac dyplomowych** (jedna praca licencjacka, trzy prace inżynierskie, dwie prace magisterskie, trzy prace doktorskie) **na trzech uczelniach** (Politechnika Poznańska, Politechnika Wrocławska i Uniwersytet Wrocłowski) i w **dwóch instytutach PAN** (IFM i INTiBS). Dokładny spis wypromowanych prac dyplomowych oraz ich autorów znajduje się w tabeli 7.1. Czterech ze współwypromowanych przeze mnie studentów kontynuuje swoją karierę naukową na studiach doktorskich lub jako pracownicy naukowcy ośrodków krajowych i zagranicznych.

**Tabela 7.1.** Spis prac dyplomowych w których byłem promotorem i promotorem pomocniczym w porządku chronologicznym.

1	Tytuł pracy	<i>Zestaw edukacyjny do nauczania o siłach na przykładzie struktury typu tensegrity</i>
	Typ pracy	inżynierska
	Autor pracy	inż. Monika Sobańska
	Instytucja	Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska
	Promotor	dr inż. Karol Synoradzki
	Promotor pomocniczy	-
	Rok obrony	2023
	Przed/po doktoracie	po
2	Tytuł pracy	<i>Właściwości magnetyczne warstw wielokrotnych V/Fe i Nb/Fe</i>

	Typ pracy	doktorska
	Autor pracy	dr inż. Agnieszka Ranecka (Marczyńska)
	Instytucja	Instytut Fizyki Molekularnej, Polska Akademia Nauk
	Promotor	dr hab. Lesław Smardz
	Promotor pomocniczy	dr inż. Karol Synoradzki
	Rok obrony	2022
	Przed/po doktoracie	po
3	Tytuł pracy	<i>Magnetyczne diagramy fazowe niecentrosymetrycznych układów <math>CeCo_{1-x}Fe_xGe_3</math> i <math>Ce_{1-x}Pr_xCoGe_3</math> – wpływ elektronów 3d i 4f</i>
	Typ pracy	doktorska
	Autor pracy	dr inż. Przemysław Skokowski
	Instytucja	Instytut Fizyki Molekularnej, Polska Akademia Nauk
	Promotor	prof. dr hab. Tomasz Toliński
	Promotor pomocniczy	dr inż. Karol Synoradzki
	Rok obrony	2021
	Przed/po doktoracie	po
4	Tytuł pracy	<i>Thermoelectric properties of rare-earth bearing half-Heusler phases</i>
	Typ pracy	doktorska
	Autor pracy	dr inż. Kamil Ciesielski
	Instytucja	Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk
	Promotor	prof. dr hab. inż. Dariusz Kaczorowski
	Promotor pomocniczy	dr inż. Karol Synoradzki
	Rok obrony	2021
	Przed/po doktoracie	po
5	Tytuł pracy	<i>Właściwości termoelektryczne związków Heuslera <math>ScNiSb_{1-x}Te_x</math></i>
	Typ pracy	magisterska
	Autor pracy	mgr Izabela Wolańska
	Instytucja	Wydział Chemiczny, Uniwersytet Wrocławski
	Promotor	dr inż. Karol Synoradzki
	Promotor pomocniczy	-
	Rok obrony	2020
	Przed/po doktoracie	po
6	Tytuł pracy	<i>Fazy Heuslera – nanostrukturyzacja materiałów termoelektrycznych</i>
	Typ pracy	magisterska
	Autor pracy	mgr inż. Patryk Obstarczyk
	Instytucja	Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska
	Promotor	dr inż. Karol Synoradzki
	Promotor pomocniczy	-
	Rok obrony	2018
	Przed/po doktoracie	po
7	Tytuł pracy	<i>Wpływ domieszkowania na właściwości termoelektryczne stopów Heuslera</i>
	Typ pracy	licencjacka
	Autor pracy	mgr Izabela Wolańska
	Instytucja	Wydział Chemiczny, Uniwersytet Wrocławski
	Promotor	dr inż. Karol Synoradzki

	Promotor pomocniczy	-
	Rok obrony	2018
	Przed/po doktoracie	po
8	<b>Tytuł pracy</b>	<b><i>Właściwości magnetyczne i transportowe stopów na bazie <math>Mn_5Ge_3</math></i></b>
	Typ pracy	inżynierska
	Autor pracy	mgr inż. Krzysztof Urban
	Instytucja	Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska
	Promotor	prof. dr hab. Tomasz Toliński
	Promotor pomocniczy	dr inż. Karol Synoradzki
	Rok obrony	2016
	Przed/po doktoracie	po
9	<b>Tytuł pracy</b>	<b><i>Efekt magnetokaloryczny w związkach na bazie gadolinu</i></b>
	Typ pracy	magisterska
	Autor pracy	mgr inż. Paweł Nowotny
	Instytucja	Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska
	Promotor	prof. dr hab. Tomasz Toliński
	Promotor pomocniczy	dr inż. Karol Synoradzki
	Rok obrony	2015
	Przed/po doktoracie	po
10	<b>Tytuł pracy</b>	<b><i>Efekt Magnetokaloryczny w związkach <math>(Gd_{1-x})Mn_xSi_4</math></i></b>
	Typ pracy	inżynierska
	Autor pracy	mgr inż. Paweł Nowotny
	Instytucja	Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska
	Promotor	prof. dr hab. Tomasz Toliński
	Promotor pomocniczy	dr inż. Karol Synoradzki
	Rok obrony	2015
	Przed/po doktoracie	po

Od 2011 roku w czasie wakacji opiekuję się studentami poznańskich uczelni, którzy odbywają w IFM PAN **praktyki i staże**. Będąc na stażach we Wrocławiu opiekowałem się studentami uczelni wrocławskich. W trakcie praktyk i staży bezpośrednio przekazuję studentom posiadaną wiedzę, kładąc duży nacisk na samodzielne wykonywanie przez nich czynności laboratoryjnych, czy eksperymentów fizycznych. W 2017 roku prowadziłem **zajęcia praktyczne i wykład** pt. *Termoelektryczne i magnetokaloryczne materiały do konwersji energii* dla uczestników letnich warsztatów „Niskie Łąki” organizowanych w INTiBS PAN we Wrocławiu.

W 2018 roku podczas ECMetAC Euroschool 2018 organizowanej przez międzynarodową sieć badawczą European Integrated Center for the Development of New Metallic Alloys and Compounds (ECMetAC), która odbywała się na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, prowadziłem **zajęcia praktyczne na temat efektu magnetokalorycznego** (*Magnetocaloric Effect Tutorial*) w języku angielskim dla grupy kilkunastu międzynarodowych studentów.

Od 2016 roku aktywnie działam na rzecz popularyzacji nauki biorąc udział w takich wydarzeniach jak **Noc Naukowców** (2019-2023) czy **Poznański Festiwal Nauki i Sztuki** (2016, 2020, 2023). Wielokrotnie przygotowywałem pokazy dla uczniów szkół podstawowych, którzy odwiedzali IFM PAN. Podczas warsztatów przybliżałem uczniom zagadnienia związane z magnetyzmem, przewodnictwem elektrycznym, nadprzewodnictwem, efektem termoelektrycznym

i magnetokalorycznym. W trakcie takich pokazów duży nacisk kładę na samodzielne wykonanie eksperymentów przez uczestników. W ramach cyklu wykładów **Fizyka Warta Poznania**, który organizowany jest przez IFM PAN od 2019 roku, wygłosiłem dwa **wykłady popularnonaukowe** na temat efektu termoelektrycznego (tytuł: *Materiały termoelektryczne*, data wygłoszenia: 05.01.2021) i materiałów krystalicznych (tytuł: *Krystaliczny porządek: o monokryształach i ich zastosowaniach*, data wygłoszenia: 19.05.2022). Oba wykłady zostały zarejestrowane i są dostępne na platformie YouTube (link: [www.youtube.com/@InstytutFizykiMolekularnejPAN](http://www.youtube.com/@InstytutFizykiMolekularnejPAN)).

Jestem recenzentem artykułów naukowych w czasopismach międzynarodowych. Łącznie wykonałem **52 recenzje** (51 po uzyskaniu stopnia doktora) dla **23 różnych czasopism** z listy JCR m.in. dla *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *Physical Review B* czy *Scientific Reports*. Pełna lista wykonanych recenzji znajduje się w załączniku 5 (punkt II.9).

Czynnie biorę udział w organizacji konferencji naukowych. Ich lista znajduje się w tabeli 4.1. w załączniku 5 (punkt II.4). Przed uzyskaniem stopnia doktora pomagałem przy organizacji konferencji **The European Conference Physics of Magnetism 2014 (PM'14)**. Po doktoracie, w trakcie stażu podoktorskiego w INTiBS, pomagałem przy organizacji **12th International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals** i **ECMatAC Days 2018**. Po powrocie do IFM PAN pomagałem w organizacji kolejnych edycji konferencji **The European Conference Physics of Magnetism w 2021 (PM'21)** (on-line) i **2023 roku (PM'23)**. W 2021 pomagałem przy organizacji **warsztatów Computational Methods in Materials Science (CMMS'2021)**, które odbyły się on-line i były organizowane przez Instytut Fizyki PAN w Warszawie i IFM PAN.

Jestem członkiem **Polskiego Towarzystwa Fizycznego (PTF)** i **Polskiego Towarzystwa Badań Materiałowych (PTBM)**. W PTBM od 2022 roku pełnię funkcję sekretarza towarzystwa i jestem odpowiedzialny za organizację zjazdów oraz przygotowanie i przepływ dokumentów. Jestem **członkiem Rady Naukowej IFM PAN** w kadencji na lata 2023 - 2026.

W codziennej pracy jestem odpowiedzialny za **organizację pracy w laboratoriach** w Zakładzie Fizyki Magnetyków IFM PAN, gdzie dbam o **utrzymanie aparatury, wykorzystanie czasu pomiarowego, szkolenie innych użytkowników oraz bezpieczeństwo i ergonomię pracy**. Zajmuję się dwoma systemami PPMS firmy Quantum Design, piecami do syntezy próbek, piecami do obróbki termicznej materiałów, precyzyjnymi piłami laboratoryjnymi, planetarnym młynem kulowym. Podczas stażu we Wrocławiu brałem udział w **organizowaniu laboratorium** do pomiarów wysokotemperaturowych. Byłem odpowiedzialny za instalację i utrzymanie urządzenia LSR-3 firmy Linseis do pomiaru oporu elektrycznego i współczynnika Seebecka w atmosferze He w temperaturze do 1200°C oraz planetarnego młyna kulowego PM 100 firmy Retsch. Na stażu w CNBM UAM brałem udział w organizacji **pracy laboratorium z komorą UHV** wyposażoną w spektroskop fotoelektronów w zakresie promieniowania X (ang. *X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS), dyfraktometr elektronów niskoenergetycznych (ang. *low-energy electron diffraction* - LEED), i skaningowy mikroskop tunelowy (ang. *scanning tunneling microscope* - STM). We wszystkich laboratoriach w których pracowałem dokonywałem regularnych czynności serwisowych, zamawiałem części zamienne, prowadziłem notatnik laboratoryjny i dokonywałem prostych napraw. Bezpośrednie zaangażowanie w utrzymanie aparatury pozwala mi na lepsze zrozumienie jej funkcjonowania oraz planowaniu modyfikacji w celu zwiększenia potencjału badawczego.

Od 2011 roku biorę udział w realizacji projektów naukowych finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) oraz Fundację na rzecz Nauki Polskiej (FNP). Do tej pory byłem **wykonawcą w czterech różnych projektach**. Ich spis znajduje się w załączniku 5 (Punkt II.5). W latach 2016 - 2019 byłem zatrudniony w granie **MAESTRO (2015/18/A/ST3/00057)** w INTiBS PAN we Wrocławiu. Kierownikiem tego projektu był prof. dr hab. Dariusz Kaczorowski. W okresie od 2019 - 2020 przebywałem na stażu podoktorskim w CNBM UAM, gdzie byłem wykonawcą w granie **FNP First TEAM/2016-2/14 (POIR.04.04.00-00-28CE/16-00)**, kierowanym przez dr hab. Mikołaja

Lewandowskiego, prof. UAM. W trakcie doktoratu brałem udział w pracach przy projekcie kierowanym przez prof. dr hab. Tomasza Tolińskiego dotyczącego efektu magnetokalorycznego (**projekt N N507 219540 z MNiSW**). Obecnie jestem wykonawcą w projekcie **OPUS (2021/41/B/ST3/01141)**, którego kierownikiem jest prof. dr hab. Dariusz Kaczorowski. Projekt jest realizowany w ramach współpracy między INTiBS PAN i IFM PAN. W latach 2020-2021 **kierowałem zadaniem badawczym** finansowanym przez NCN w ramach programu **MINIATURA (2021/05/X/ST5/00042)**, które dotyczyło syntezy materiałów kompozytowych do zastosowań termoelektrycznych.



Karol Synoradzki