

# **Autoreferat**

**Jacek Ćwik**  
21 maja 2015

## Spis treści

1. Dane personalne .....	3
2. Wykształcenie i stopnie naukowe .....	3
3. Informacje o zatrudnieniu w jednostkach naukowych .....	3
4. Osiągnięcie stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego.....	4
4a. Tytuł osiągnięcia naukowego .....	4
4b. Dane bibliograficzne .....	4
4c. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania .....	5
5. Przebieg pracy naukowej.....	28

## 1. Dane personalne

Imię i nazwisko: Jacek Ćwik

Miejsce pracy: Międzynarodowe Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu  
ul. Gajowicka 95, 53-421 Wrocław  
tel.: 713907116

Stanowisko: adiunkt

## 2. Wykształcenie i stopnie naukowe

dr nauk chemicznych 2006, Politechnika Wroclawska we Wroclawiu, Wydział Chemii w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Pierwiastków Ziemi Rzadkich

tytuł rozprawy doktorskiej: „Struktura i właściwości fizyczne roztworów stałych  $\text{HoNi}_2\text{-MNi}_2$ , ( $M = \text{Sc, Y, La, Lu}$ )”  
promotor: doc. dr hab. Tomasz Palewski

mgr inż. inżynierii materiałowej 1999, Politechnika Wroclawska we Wroclawiu, Wydział Podstawowych Problemów Techniki, kierunek: inżynieria materiałowa

tytuł pracy magisterskiej: „Odzysk złota i platynowców z koncentratu flotacyjnego na drodze ługowania cyjankowego”  
promotor: dr Tomasz Chmielewski

## 3. Informacje o zatrudnieniu w jednostkach naukowych

2013-obecnie kierownik oddziału „Magnetyzmu” w Międzynarodowym Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

2007-obecnie adiunkt w Międzynarodowym Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

2000-2006 asystent w Międzynarodowym Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu

## 4. Osiągnięcie stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego

Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.).

### 4a. Tytuł osiągnięcia naukowego

**„Wpływ modyfikacji składu na właściwości magnetyczne i magnetokaloryczne wybranych roztworów stałych o strukturze faz Lavesa”**

### 4b. Dane bibliograficzne

- [H1] **J. Ćwik**, T. Palewski, K. Nenkov, J. Lyubina, J. Klamut  
(04.2010)  
*„Magnetic and magnetocaloric properties of Laves phase  $Dy_{1-x}Gd_x(Co_{1-x}Ni_x)_2$  solid solutions”*  
JOURNAL OF LOW TEMPERATURE PHYSICS, Volume: 159, Issue: 1-2, Pages 37-41  
**IF<sub>2010</sub>=1.403**
- [H2] **J. Ćwik**, T. Palewski, K. Nenkov, O. Gutfleisch, J. Klamut  
(11.2011)  
*„The influence of Er substitution on magnetic and magnetocaloric properties of  $Dy_{1-x}Er_xCo_2$  solid solutions”*  
INTERMETALLICS, Volume: 19, Issue: 11, Pages 1656-1660  
**IF<sub>2011</sub>=1.649**
- [H3] **J. Ćwik**, K. Nenkov, I. S. Tereshina, T. Palewski  
(10.2012)  
*„The influence of Er substitution on magnetic and magnetocaloric properties of  $Ho_{1-x}Er_xCo_2$  solid solution”*  
MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, Volume: 136, Issue: 2-3, Pages 492-497  
**IF<sub>2012</sub>=2.234**
- [H4] **J. Ćwik**, T. Palewski, K. Nenkov  
(01.2013)  
*„Specific Heat and Magnetocaloric Effect in Ho-Er-Co Solid Solutions”*  
JOURNAL OF SUPERCONDUCTIVITY AND NOVEL MAGNETISM, Volume: 26, Issue: 1,  
Pages 183-186  
**IF<sub>2013</sub>=0.930**
- [H5] **J. Ćwik**, N. Kolchugina, K. Nenkov  
(05.2013)  
*„Effect of partial Ho-substitution on the magnetic and magnetocaloric properties of polycrystalline  $DyCo_2$ -based solid solutions”*  
JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, Volume: 560, Pages 72-79  
**IF<sub>2013</sub>=2.726**
- [H6] **J. Ćwik**  
(09.2013)  
*„Effect of partial Gd substitution on the magnetic and magnetocaloric properties in Dy–Ho–Gd–Co multicomponent compounds”*

PHYSICA STATUS SOLIDI B-BASIC SOLID STATE PHYSICS, Volume: 250, Issue: 9,  
Pages 1926-1931

IF<sub>2013</sub>=1.605

- [H7] **J. Ćwik**  
(12.2013)  
*„Experimental study of the magnetocaloric effect in Dy<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>Co<sub>2</sub> solid solutions doped by Gd”*  
JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, Volume: 580, Pages 341-347  
IF<sub>2013</sub>=2.726

- [H8] **J. Ćwik**  
(01.2014)  
*„Magnetism and magnetocaloric effect in multicomponent Laves-phase compounds: Study and comparative analysis”*  
JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, Volume: 209, Pages 13-22  
IF<sub>2013</sub>=2.200

Oświadczenia wszystkich współautorów (w tym habilitanta) określające indywidualny wkład każdego z nich w powstanie publikacji cyklu prac: **„Wpływ modyfikacji składu na właściwości magnetyczne i magnetokaloryczne wybranych roztworów stałych o strukturze faz Lavesa”** został zamieszczony w załączniku nr 6.

## **4c. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania**

### **Wprowadzenie**

Wiele ciekawych zjawisk w ciele stałym, związanych ze sprzężeniem podsieci magnetycznych z zewnętrznym polem magnetycznym, może być ujawnione przez zmianę tego ostatniego. Dotyczy to między innymi, zjawiska magneto-termodynamicznego znanego jako efekt magnetokaloryczny (MCE), który polega na absorpcji lub emisji ciepła przez ciało stałe pod wpływem działania na niego zmieniającego się zewnętrznego pola magnetycznego i ma miejsce we wszystkich materiałach magnetycznych. Podczas izotermicznego magnesowania paramagnetycznego ciała stałego lub materiału ferromagnetycznego, w pobliżu jego temperatury spontanicznego uporządkowania - temperatury Curie  $T_C$  - silnie zmienia się nieuporządkowanie układu spinowego, redukując w ten sposób zasadniczą część magnetyczną całkowitej entropii. W procesie odwrotnym, izotermiczne rozmagnesowanie odbudowuje entropię magnetyczną pola zerowego w układzie. Te przekształcenia ciała stałego mogą być określone przy pomocy ekstensywnego parametru reprezentującego MCE jako izotermiczna zmiana entropii magnetycznej,  $\Delta S_{mag}$ . Suma entropii sieciowej i elektronowej ciała stałego muszą się zmienić w przeciwieństwie do  $\Delta S_{mag}$ , jako wynik adiabatycznego namagnesowania (lub rozmagnesowania) materiału, czego wynikiem jest wzrost (albo spadek) drgań sieci i zmiana temperatury adiabatycznej  $\Delta T_{ad}$ , która jest intensywną wielkością termodynamiczną używaną dla wyrażenia wartości wielkości MCE.

Odkrycie efektu magnetokalorycznego przypisuje się niemieckiemu uczonemu Emilowi Warburgowi, który w 1881 roku zaobserwował zmiany temperatury, zachodzące w żelazie pod wpływem pola magnetycznego [1]. W latach trzydziestych XX wieku Giauque i MacDouall [2] zaproponowali użycie siarczynu gadolinu, jako czynnika chłodzącego dla uzyskania ultra niskich temperatur w wyniku adiabaticznego rozmagnesowania. W swoich doświadczeniach osiągnęli minimalną temperaturę równą 0,25 K ze zmianą pola magnetycznego wynoszącego około 1 T. Opisanie przez nich doświadczenia były pierwszymi, praktycznymi zastosowaniami MCE. W roku 1949, za wkład do badań nad MCE William Giauque otrzymał nagrodę Nobla w dziedzinie chemii. W 1976 roku, amerykański fizyk, Gerald Brown opublikował pracę, w której przy wykorzystaniu metalicznego gadolinu, jako czynnika chłodzącego, obniżył temperaturę z 319 do 272 K, przy zmianach zewnętrznego pola magnetycznego wynoszących 7 T [3]. Kolejnym ważnym wydarzeniem w badaniach MCE było odkrycie, w 1997 roku, przez Pecharskyego i Gschneidnera, gigantycznego efektu magnetokalorycznego (GMCE) w związku  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  [4]. Po tym odkryciu nastąpił wzrost zainteresowania tą tematyką badawczą, o czym świadczy ilość publikowanych artykułów naukowych. Zasadniczym celem badań w tym zakresie jest znalezienie odpowiednich materiałów, które mogłyby pełnić rolę czynników chłodniczych, stanowią one również skuteczne i powszechnie stosowane w fizyce zjawisk magnetycznych narzędzie, pozwalające na poznawanie wzajemnych oddziaływań podsięci magnetycznych, charakteru magnetycznych przejść fazowych oraz innych zjawisk fizycznych [5-7].

W większości analizowanych materiałów, wykazujących efekt magnetokaloryczny, kluczową rolę odgrywają atomy pierwiastków ziem rzadkich (R), których struktura elektronowa prowadzi do powstania dużego wewnętrznego momentu magnetycznego, co ma istotny wpływ na wartość MCE. Czysty Gd w temperaturze przejścia ze stanu ferromagnetycznego do paramagnetycznego  $T_C = 294$  K wykazuje największy efekt spośród wszystkich pierwiastków. Maksymalne zmiany  $\Delta T_{ad}$ , jakie uzyskano dla Gd, wynoszą 15 K w polu magnetycznym równym 9 T [8]. Ponadto gadolin wykazuje imponujące zależności  $\Delta T_{ad}/\Delta H$ , które wynoszą odpowiednio  $\sim 2,5$  K/T przy  $\Delta\mu_0 H \leq 4$  T i  $\sim 1,5$  K/T przy  $\Delta\mu_0 H \leq 9$  T. Na uwagę zasługuje także szereg związków międzymetalicznych, w których odkryto gigantyczny efekt magnetokaloryczny (GMCE), chociażby wspomniany wcześniej  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  [5], a także  $La(Fe_{11,4}Si_{1,6})$  [9],  $MnAs$  [10],  $(La_{0,8-x}Ca_{0,2})MnO_3$  dla  $0,03 \leq x \leq 0,1$  [11],  $MnFeP_{0,45}As_{0,55}$  [12],  $La(Fe_{11,5}Si_{1,5})H_y$  [13], stopy Heuslera o przybliżonym składzie  $Ni_2MnGa$  [14-16] oraz  $MnCoGeB_x$  [17]. W większości z nich ma miejsce magnetyczna przemiana fazowa pierwszego rodzaju w rejonie  $T_C$ , konsekwencją czego są duże zmiany wartości entropii magnetycznej  $\Delta S_{mag}$ . Ponadto część przytoczonych materiałów wykazuje zmiany objętości rzędu 1 %, co jest wynikiem przemiany strukturalnej. Gigantyczny MCE dla związku  $Gd_5(Si_2Ge_2)$  Pecharsky [18,19] tłumaczy istnieniem sprzężenia magnetyczno - strukturalnego i dla części z prezentowanych materiałów sprzężenie to odgrywa zasadniczą rolę w uzyskaniu bardzo dużych zmian entropii. Poza sprzężeniem magnetyczno – strukturalnym, duże zmiany MCE można zaobserwować w materiałach, w których elektrony wykazują tzw. wędrowny charakter (*itinerant electron magnetism* - IEM)

prowadzący do przejścia metamagnetycznego. W związku  $\text{La}(\text{Fe}_{11,4}\text{Si}_{1,6})$  pod wpływem IEM następuje zmiana objętości rzędu 1,5 %, co w konsekwencji prowadzi do GMCE w temperaturze przejścia magnetycznego. Przejście metamagnetyczne obserwowane jest także w związkach należących do tzw. faz Lavesa o wzorze  $\text{RM}_2$ , gdzie M-metal przejściowy. W niektórych związkach tego typu, w temperaturze przemiany magnetycznej może także dochodzić do zmian krystalograficznych oraz do przekształcenia struktury kubicznej na tetragonalną, konsekwencją czego jest zmiana objętości komórki elementarnej i duży efekt magnetokaloryczny.

Prezentowany autoreferat poświęcony jest ostatniej grupie związków, tj.  $\text{RM}_2$ , gdzie  $\text{M} = \text{Co}$ . Ich charakterystyczną cechą jest stosunkowa prosta struktura zarówno krystalograficzna jak i magnetyczna [20-24]. W związkach  $\text{RM}_2$ , w zależności od składu, wyróżniamy trzy typy struktur krystalograficznych. Pierwszy typ, tj.  $\text{MgCu}_2$  (C15), należy do układu regularnego, drugi to struktura  $\text{MgZn}_2$  (C14) należąca do układu heksagonalnego oraz trzeci typ to struktura  $\text{MgNi}_2$  (C36), która także należy do układu heksagonalnego. Znanych jest ponad dwieście międzymetalicznych związków faz Lavesa, z czego większość krystalizuje w strukturze regularnej C15 [22,25]. Do grupy tej należą między innymi związki o wzorze  $\text{RCO}_2$  [26]. Rozkład atomów pierwiastków ziem rzadkich odpowiada sieci diamentu o liczbie koordynacji 4, natomiast pozostałą przestrzeń wewnątrz komórki zajmują cztery regularne tetraedry, składające się z atomów kobaltu, tworzące dla siebie sieć o liczbie koordynacyjnej 6. Każdy z atomów R oraz Co zajmuje odpowiednie miejsce w strukturze krystalograficznej, a mianowicie 8a-R i 16b-Co. W odniesieniu do międzymetalicznych związków  $\text{RCO}_2$ , idealny stosunek promieni jonowych ( $r_{\text{R}}/r_{\text{Co}}$ ) powinien wynosić 1,225, jednakże z danych eksperymentalnych widać, że waha się on pomiędzy 1,26 i 1,24. Jak przedstawiono w pracy Gratza i współautorów [24] wskaźnik ten nie jest jedynym miarodajnym czynnikiem odpowiedzialnym za stabilność struktury i dla większości binarnych i pseudo binarnych związków międzymetalicznych stabilność struktury zależy od właściwości poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład danego związku. Okazuje się, że dla takich samych zakresów stężeń możliwe jest stwierdzenie istnienia różnych typów struktur lub też można obserwować mieszaninę wielu faz. Ponadto, jak to ma miejsce dla związków typu  $\text{RNi}_2$ , możliwe jest istnienie nadstruktury regularnej fazy Lavesa typu  $\text{MgCu}_2$  (C15) [27].

Struktura magnetyczna w połączeniach  $\text{RCO}_2$  składa się z dwóch podsieci magnetycznych. Pierwszą z nich tworzą atomy pierwiastków ziem rzadkich i do jej opisu stosuje się model zlokalizowanych elektronów, drugą natomiast tworzą atomy kobaltu, którą to strukturę opisuje model elektronów pasmowych. W związku z istnieniem dwóch podsieci magnetycznych należy oczekiwać istnienia trzech typów oddziaływań magnetycznych. Pomiędzy dwoma atomami metalu przejściowego  $3d-3d$ , pomiędzy momentami R i momentami metalu przejściowego  $4f-3d$  oraz momentami R  $4f-4f$ . Oddziaływania wymienne pomiędzy atomami metalu przejściowego  $3d-3d$  są najsilniejsze i w przeciwieństwie do oddziaływań wymiennych  $4f-3d$  oraz  $4f-4f$  mają charakter bezpośredni. Jest to związane z tym, że funkcje falowe elektronów powłok  $3d$  mają stosunkowo duży rozkład przestrzenny. Rozkład ten prowadzi do

nakładania się orbitali  $3d$  sąsiadujących ze sobą atomów, a tym samym do tworzenia pasma elektronowego  $3d$ . Oddziaływanie wymienne elektronów  $3d$  jest odpowiedzialne za wysokie temperatury porządkowania magnetycznego. Niecałkowicie wypełniona powłoka  $4f$  atomów ziem rzadkich i dobrze zlokalizowane momenty magnetyczne mają, natomiast, istotny wpływ na duże wartości momentów magnetycznych w związkach  $RCO_2$ . Funkcje falowe tych pierwiastków posiadają niewielki zasięg w porównaniu z odległościami międzyatomowymi. Dlatego oddziaływania typu  $4f-4f$  są słabe, o czym świadczą niskie temperatury porządkowania magnetycznego związków R z niemagnetycznymi metalami przejściowymi [22]. Oddziaływanie wymienne pomiędzy atomami ziem rzadkich a atomami metalu przejściowego zależy od siły wewnętrznych oddziaływań podsięci R-R oraz M-M. Ma charakter pośredni i może być opisane przy użyciu teorii RKKY. Model opisujący oddziaływania tego typu był przedstawiony w 1972 roku [28]. Zgodnie z tym modelem można założyć, że elektrony  $4f$ , choć są dobrze zlokalizowane, to tylko niewielka ich część pokrywa się z funkcją falową elektronów  $3d$ . W związku z powyższym, bezpośrednie oddziaływanie pomiędzy spinami  $3d$  oraz  $4f$  jest mało prawdopodobne. Zlokalizowane spiny  $4f$  atomów ziem rzadkich powodują lokalizację momentów  $5d$  wewnątrz własnej podsięci R-R poprzez oddziaływanie wymienne  $4f-5d$  wskutek czego dochodzi do bezpośredniego oddziaływania wymiennego  $5d-3d$  jak w normalnym metalu przejściowym. Oddziaływanie  $5d-3d$  jest ujemne i w połączeniu z dodatnim oddziaływaniem  $4f-5d$  prowadzi do antyrównoległego sprzężenia pomiędzy podsięciami R-M. Dla tzw. lekkich metali ziem rzadkich, ujemne sprzężenie spinów prowadzi do równoległego uporządkowania momentów magnetycznych pomiędzy podsięciami R-M. Natomiast w przypadku tzw. ciężkich metali ziem rzadkich sprzężenie to prowadzi do uporządkowania ferrimagnetycznego.

Związki  $RCO_2$  charakteryzuje pewna niestabilność stanu magnetycznego, która związana jest z podsięcią atomów Co. W przypadku, kiedy atom R jest niemagnetyczny, pod wpływem silnego zewnętrznego pola magnetycznego ( $\sim 70$  T) może dojść do indukowania momentów magnetycznych na atomach Co i do tzw. przejścia metamagnetycznego [29-31]. W przypadku połączeń z magnetycznymi atomami R, rozszczepienie pasma  $3d$  i indukowanie momentów magnetycznych na atomach Co, zachodzi na skutek działania pola molekularnego, pochodzącego od magnetycznych podsięci atomów R. Wartości momentów magnetycznych, pochodzących od atomów Co, które indukują się na skutek oddziaływań wymiennych z atomami ziem rzadkich, wahają się od  $0,5$  do  $0,8 \mu_B$  w połączeniach z lekkimi metalami ziem rzadkich i są prawie stałe  $\sim 1,0 \mu_B$  w połączeniach zawierających ciężkie metale R [32,33].

Charakter przejścia magnetycznego w związkach  $RCO_2$  zależy od pierwiastka ziem rzadkich. W połączeniach z metalami lekkimi  $GdCo_2$  ( $T_C = 400$  K) oraz  $TbCo_2$  ( $T_C = 230$  K) obserwuje się magnetyczne przejście fazowe drugiego rodzaju (*second order transition* - SOT), natomiast w połączeniach z metalami ciężkimi  $DyCo_2$  ( $T_C = 140$  K),  $HoCo_2$  ( $T_C = 75$  K) oraz  $ErCo_2$  ( $T_C = 32$  K) występuje magnetyczne przejście fazowe pierwszego rodzaju (*first order transition* - FOT) [22]. Ponadto, pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego, może nastąpić zmiana rodzaju przejścia fazowego z pierwszego do drugiego [34]. Gwałtowne zmiany w temperaturze przejścia magnetycznego  $T_C$  dla



związków FOT, prowadzą do dużych zmian w namagnesowaniu, rezystywności, magnetostrykcji a także pojemności cieplnej czy podatności magnetycznej oraz powodują powstawanie fluktuacji spinowych [35].

Połączenia  $R\text{Co}_2$  zostały szeroko przebadane pod kątem MCE, zarówno eksperymentalnie jak i teoretycznie. Zgodnie z danymi przytaczanymi przez Tishina [7], maksymalne wartości  $\Delta T_{\text{ad}}$  dla binarnych połączeń  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  oraz  $\text{ErCo}_2$ , pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego równego 10 T wynoszą w rejonie  $T_C$  odpowiednio 9,6; 10 oraz 10,8 K. Przebadanych zostało szereg roztworów stałych, w których zastępowano pierwiastek ziem rzadkich  $(R,R')\text{Co}_2$  lub kobalt  $R(\text{Co},T)_2$  ( $T = \text{Si}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ). Analizowano następujące roztwory stałe :  $(\text{Ho},\text{Tb})\text{Co}_2$  [36],  $(\text{Er},\text{Dy})\text{Co}_2$  [37],  $\text{Dy}(\text{Co},\text{Al})_2$  [38],  $\text{Dy}(\text{Co},\text{Si})_2$  [39,40],  $(\text{Gd},\text{Dy})\text{Co}_2$  [41],  $\text{Er}(\text{Co},\text{Ni})_2$  [42],  $\text{Dy}(\text{Co},\text{Fe})_2$  [43] oraz  $(\text{Gd}, \text{Tb})\text{Co}_2$  [44]. Niektóre z nich cechują duże zmiany MCE w temperaturze zbliżonej do pokojowej, co sprawia, że mogą być rozważane pod kątem możliwości ich praktycznego zastosowania. Na uwagę zasługują także prace teoretyczne prezentowane przez Oliveira [45,46], w których przeprowadzone są analizy właściwości MCE dla pseudo-binarnych roztworów stałych na bazie  $R\text{Co}_2$ . Prace ostatniego z wymienionych autorów zostaną skonfrontowane z wynikami eksperymentalnymi prezentowanymi w niniejszym autoreferacie.

## Cel naukowy

Wiedzę na temat podstawowych właściwości fizycznych binarnych połączeń typu  $R\text{Co}_2$ , gdzie  $R =$  metal ziem rzadkich, oraz wybranych roztworów stałych, w których metale ziem rzadkich  $R_{1-x}R'_x\text{Co}_2$  lub atomy metali przejściowych  $RT_{2-x}\text{Co}_x$  są zastępowane innym pierwiastkiem, można uznać za usystematyzowaną [7,36-46]. Brak jest natomiast jakichkolwiek informacji, bądź są one znikome odnośnie związków wieloskładnikowych typu  $(R, R', R'')\text{Co}_2$ .

Celem naukowym publikacji składających się na rozprawę habilitacyjną było znalezienie wspólnych korelacji decydujących o właściwościach magnetycznych i magnetokalorycznych w wybranych pseudo-binarnych  $R_{1-x}R'_x\text{Co}_2$  oraz wieloskładnikowych połączeniach typu  $(R, R')_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$  w silnych polach magnetycznych oraz określenie parametrów pozwalających je kontrolować. Prace miały także na celu zbadanie wpływu modyfikacji składu na właściwości magnetokaloryczne pseudo-binarnych połączeń typu  $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Co}_2$ ,  $\text{Dy}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Co}_2$ ,  $\text{Ho}_{1-x}\text{Er}_x\text{Co}_2$  (domieszkowania erbem lub holmem) i czteroskładnikowych połączeń typu  $(\text{Dy}_{0,9}\text{Er}_{0,1})_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$ ,  $(\text{Dy}_{0,9}\text{Ho}_{0,1})_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$ ,  $(\text{Ho}_{0,9}\text{Er}_{0,1})_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$  (domieszkowanych gadolinem).

O wyborze powyższych związków, zdecydowały między innymi, właściwości MCE ich związków wyjściowych, tj.  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$ ,  $\text{ErCo}_2$  oraz  $\text{GdCo}_2$ , o których wspomniano we wstępie niniejszego autoreferatu. Zakłada się, że proponowane związki ze względu na skład, powinny wykazywać dużą zmianę entropii magnetycznej, która wynika przede wszystkim z gwałtownych zmian namagnesowania w rejonie magnetycznego przejścia fazowego. Głównym źródłem magnetyzmu w tego typu połączeniach są atomy metali ziem rzadkich, które w zależności od wyboru, będą wносить odpowiedni wkład magnetyczny.

W pierwszym etapie założono wykonanie obszernych badań podstawowych właściwości fizycznych dla trzech trójskładnikowych połączeń [H2-H5]. Następnie spośród każdego układu wyselekcjonowano po jednym roztworze stałym o składzie  $(R_{0,9}R'_{0,1})Co_2$  i domieszkowano go atomami Gd tworząc roztwory stałe o wzorze  $(R_{0,9}R'_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$ , gdzie x zmienia się w zależności od składu od 0 do 0,25.

Oczekiwano, że taka modyfikacja w istotny sposób wpłynie na możliwość sterowania temperaturą przejścia magnetycznego, bez pogorszenia właściwości MCE badanych związków.

Na podstawie analizy danych doświadczalnych, zakładano uzyskanie informacji o prawidłowościach zmian podstawowych parametrów fizycznych oraz zmian stanu magnetycznego pseudo-binarnych oraz nowych czteroskładnikowych, międzymetalicznych roztworów stałych, tzn.:

- jak zmieni się ich temperatura uporządkowania magnetycznego  $T_C$ ;
- jaki jest charakter przejść magnetycznych;
- czy istnieje i jakie jest stężenie krytyczne przy którym nastąpi zmiana charakteru magnetycznego przejścia fazowego;
- jaki jest wpływ domieszkowania atomami Gd na względne wartości mocy chłodzenia w roztworach  $(R_{0,9}R'_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$ ;
- jaki jest wpływ domieszkowania atomami Gd na wartości  $\Delta S_{mag}$  oraz  $\Delta T_{ad}$  w roztworach  $(R_{0,9}R'_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$ ;
- czy i w jakim zakresie temperaturowym uzyskane roztwory stałe będą mogły być użyte jako czynnik chłodniczy.

## Wyniki

Artykuł pt. „*Magnetic and magnetocaloric properties of Laves phase  $Dy_{1-x}Gd_x(Co_{1-x}Ni_x)_2$  solid solutions*” [H1] zainicjował cykl prac, poświęconych tematyce badania właściwości magnetycznych i magnetokalorycznych wieloskładnikowych związków międzymetalicznych o strukturze faz Lavesa. Wybór ten został podyktowany między innymi magnetycznymi i magnetokalorycznymi właściwościami ich związków wyjściowych, a także brakiem jakichkolwiek wzmianek literaturowych o badaniach nad tego typu czteroskładnikowymi roztworami stałymi. Zakładano, że w roztworach tych, głównym źródłem magnetyzmu są pierwiastki ziem rzadkich oraz atomy kobaltu, natomiast atomy niklu pełnią funkcję tzw. magnetycznych rozcieńczalników i nie wnoszą żadnego wkładu do całkowitego momentu magnetycznego uzyskanych związków.

Synteza układu  $Dy_{1-x}Gd_x(Co_{1-x}Ni)_2$ , jak i pozostałych polikrystalicznych roztworów stałych omawianych w prezentowanym autoreferacie, została przeprowadzona podczas topienia czystych pierwiastków lub związków binarnych w łuku elektrycznym w atmosferze argonu. Przed rozpoczęciem

topienia, poszczególne metale lub stopy zostały poddane rozdrobnieniu a następnie zważeniu, celem uzyskania odpowiednich ilości stechiometrycznych. Ostateczną syntezę poprzedzała synteza pośrednia, celem której było uzyskanie dwuskładnikowych związków międzymetalicznych. Po stopieniu w łuku elektrycznym, otrzymane dwuskładnikowe związki międzymetaliczne wygrzewano w odpowiednich dla danego związku warunkach, następnie rozdrabniano, ważono w celu otrzymania odpowiednich ilości stechiometrycznych i ponownie topiono celem uzyskania pseudo-binarnych lub czteroskładnikowych roztworów stałych. Przeprowadzona w ten sposób synteza pozwoliła uzyskać odpowiedni stopień homogenizacji.

Na podstawie badań strukturalnych stwierdzono, że wszystkie roztwory stałe z serii  $Dy_{1-x}Gd_x(Co_{1-x}Ni)_2$  krystalizują w układzie regularnym  $MgCu_2$ . Ponadto stwierdzono nieznaczną obecność dodatkowych faz  $DyCo_3$  (~8 %) oraz  $Dy_2O_3$  (~2 %). Wartości parametrów stałych sieciowych dla wszystkich mierzonych próbek oscylowały w pobliżu 0,72 nm. W badanych próbkach stwierdzono istnienie uporządkowania ferrimagnetycznego. Z pomiarów namagnesowania, przeprowadzonych w temperaturze 5 K i w maksymalnym polu 7 T, oszacowano wartości magnetycznych momentów nasycenia ( $\mu_s$ ). Uzyskane wartości oscylowały w granicach  $6 \mu_B$ /cząsteczkę i były na poziomie dużo niższym, gdyby przyjąć, że na całkowity moment magnetyczny składają się momenty magnetyczne atomów Dy oraz Gd. Zgodnie z wyliczeniami teoretycznymi, moment magnetyczny pochodzący od  $Dy^{3+}$  wynosi  $gJ = 10 \mu_B$  natomiast dla Gd  $gJ = 7,55 \mu_B$ . Różnica pomiędzy uzyskanymi wartościami eksperymentalnymi a teoretycznymi dla wszystkich roztworów stałych okazała się bardzo zbliżona. Na różnicę tą może składać się wiele przyczyn, może być ona wynikiem wygaszania pola krystalicznego, bądź może być związana z obecnością antyrównoległego uporządkowania jednej z podsieci magnetycznej [47]. Aby w pełni potwierdzić te przypuszczenia, konieczne są badania neutronograficzne. Być może, przeprowadzenie eksperymentu w niższych temperaturach i w wyższym polu magnetycznym pozwoliłoby uzyskać wartości  $\mu_s$  zbliżone do wyliczeń teoretycznych.

Zarówno pomiary podatności magnetycznej jak i pomiary ciepła właściwego pozwoliły na oszacowanie temperatur uporządkowania magnetycznego. Dla roztworu stałego  $Dy_{0,9}Gd_{0,1}(Co_{0,9}Ni_{0,1})_2$  uzyskano wartość  $T_C$  równą 105 K. Dalsze domieszkowanie  $GdNi_2$  skutkowało wzrostem  $T_C$  i tak dla ostatecznego składu  $Dy_{0,5}Gd_{0,5}(Co_{0,5}Ni_{0,5})_2$  uporządkowanie magnetyczne zaobserwowano w  $T_C = 126$  K. Z pomiarów magnetycznych sporządzono krzywe Belov-Arrota, których liniowy charakter świadczy, że w roztworach tych występuje magnetyczne przejście fazowe II rodzaju. Podobnie z charakteru krzywych ciepła właściwego w funkcji temperatury, specyficzny charakter tzw. anomalii „ $\lambda$ ” w pobliżu maksimum temperatury przejścia magnetycznego, potwierdza istnienie przejścia II rodzaju. W celu wyliczenia magnetycznego wkładu do całkowitego ciepła właściwego, użyto funkcji Debye'a [48]. Okazało się, że dla zakresu temperaturowego 2-300 K najlepsze wyniki uzyskano dla parametru  $\gamma = 38$  mJ/molK<sup>2</sup> i temperatury Debye'a równej 220 K dla wszystkich badanych roztworów stałych. Pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego następuje rozmycie i stopniowy zanik obserwowanej anomalii w

temperaturze przejścia magnetycznego. Z analiz pomiarów ciepła właściwego w maksymalnym zewnętrznym polu magnetycznym równym 2 T wyliczone zastały adyabatyczne zmiany temperaturowe  $\Delta T_{ad}$  dla poszczególnych roztworów stałych. Okazało się, że największe zmiany  $\Delta T_{ad} = 1,2$  K uzyskano dla  $x = 0,1$  w temperaturze 110 K.

Na podstawie uzyskanych informacji można wnioskować, że nieoczekiwanie, binarny związek  $GdNi_2$  powoduje wygaszanie efektu magnetokalorycznego w czteroskładnikowych roztworach stałych  $Dy_{1-x}Gd_x(Co_{1-x}Ni)_2$ .

W pracy pt. „*The influence of Er substitution on magnetic and magnetocaloric properties of  $Dy_{1-x}Er_xCo_2$  solid solutions*” [H2] analizie właściwości magnetycznych i magnetokalorycznych został poddany trójskładnikowy roztwór stały  $Dy_{1-x}Er_xCo_2$  gdzie  $0 \leq x \leq 0,3$ . Nie bez przypadku wybrano  $DyCo_2$  oraz  $ErCo_2$ . Związki te, zgodnie z danymi literaturowymi, charakteryzują się magnetycznym przejściem fazowym I rodzaju, a jak już wcześniej wspomniano, ma to istotny wpływ na właściwości MCE. W pracy tej skonfrontowano dane eksperymentalne z danymi teoretycznymi [45], z których wynikało, że w całym zakresie stężeń dla badanego roztworu stałego magnetyczne przejście fazowe jest przejściem pierwszego rodzaju. Ponadto w tym samym czasie ukazała się praca autorstwa Balli [37], w której zaprezentowane zostały dane eksperymentalne dla układu  $Er_{1-x}Dy_xCo_2$  dla  $x = 0,2; 0,6$  i  $0,8$ . Jednakże porównanie wyników tej pracy z wynikami teoretycznymi prezentowanymi przez Oliveira [45] nie dawało całkowitej zgodności.

Analizy strukturalne przy wykorzystaniu metody Ritvelda dowiodły, że uzyskane roztwory stałe są jednofazowe i wprowadzenie jonów Er do roztworu  $Dy_{1-x}Er_xCo_2$ , powoduje liniowy spadek wartości stałych sieciowych z  $a = 0,7187$  nm dla  $x = 0,1$  do  $a = 0,7181$  nm dla  $x = 0,3$ . Pomiaru podatności magnetycznej przeprowadzono w zakresie temperaturowym od 4,2 do 300 K w stałym zewnętrznym polu magnetycznym równym 0,03 T. Dla tak przeprowadzonego eksperymentu, odnotowano gwałtowne zmiany dla poszczególnych próbek w wartości podatności magnetycznej w temperaturze przejścia magnetycznego, co było pierwszą przesłanką potwierdzającą istnienie w badanych związkach magnetycznego przejścia fazowego I rodzaju. Ponadto dla składu  $x = 0,3$  stwierdzono pewne zmiany w charakterze krzywej  $\chi_g(T)$  w  $T = 6$  K. Krzywe namagnesowania prowadzone w temperaturze ciekłego helu charakteryzowały się gwałtownym wzrostem namagnesowania już w polu równym 1,5 T. Następnie wraz ze wzrostem pola  $\mu_0H > 1,5$  T, następował liniowy wzrost namagnesowania, lecz nie nastąpiło całkowite nasycenie w maksymalnym polu równym 14 T. Wyliczone wartości magnetycznych momentów nasycenia  $\mu_s$  były niższe od oczekiwanych, równych  $9 \mu_B$ /cząsteczkę i oscylowały w okolicach  $7 \mu_B$ /cząsteczkę. Podobnie jak w pracy [H1] przyjęto, że jest to związane z obecnością wkładu ferrimagnetycznego pochodzącego od atomów Co [47].

Dla poszczególnych próbek, celem określenia charakteru przejścia magnetycznego, przeprowadzono między innymi pomiary magnetyzacji dla wybranych temperatur w pobliżu temperatury

uporządkowania magnetycznego  $T_C$  i maksymalnym polu 5 T. Okazało się, że w rejonie  $T_C$  istnieje tzw. przejście metamagnetyczne, charakteryzujące się histerezą namagnesowania. Taki stan magnetyczny był widoczny w wąskim zakresie temperaturowym tj.  $\Delta T = 15$  K. Z krzywych namagnesowania sporządzono krzywe Belov-Arrota, których kształt tzw. „S” w sposób jednoznaczny potwierdziły istnienie magnetycznego przejścia fazowego pierwszego rodzaju.

W kolejnym etapie, w oparciu o równania Maxwella, wyliczono zmiany entropii magnetycznej. Wraz ze wzrostem pola magnetycznego, zmiany entropii magnetycznej dla poszczególnych składów wzrastały i tak dla pola magnetycznego równego 3 T i składu  $x = 0,3$  zmiany te były największe i wyniosły 13,5 J/kgK, natomiast dla  $x = 0,1$  i 0,2  $\Delta S_{\text{mag}} \sim 8$  J/kgK. O poprawności analiz świadczy fakt, że uzyskane wartości dla związków wyjściowych są porównywalne do wyników prezentowanych przez Balli [37]. Za tak duże zmiany  $\Delta S_{\text{mag}}$  odpowiedzialne jest sprzężenie oddziaływań momentów magnetycznych, pochodzących od atomów ziem rzadkich, z momentami magnetycznymi indukowanymi na atomach Co.

Gwałtowne zmiany na krzywych zależności ciepła właściwego w funkcji temperatury, związane z magnetycznym przejściem fazowym I rodzaju w rejonie  $T_C$ , odnotowano dla wszystkich badanych próbek. Ponadto dla związku wyjściowego  $\text{DyCo}_2$ , maksymalna wartość  $C_p \sim 180$  J/molK była identyczna z wartością odnotowaną przez Singh [49]. Dla krzywych  $C_p(T)$ , gdzie  $x = 0,3$  również zaobserwowano anomalię w niskim zakresie temperatury  $T \sim 6$  K. Anomalia ta związana jest z reorientacją spinową. Wkład magnetyczny pochodzący z  $C_p(T)$ , wyliczono w oparciu o funkcję Debye'a. Dla zakresu temperatur 2-300 K uzyskano wartość  $\gamma = 45$  mJ/molK<sup>2</sup> dla wszystkich próbek. Natomiast temperatura Debye'a oscylowała w okolicach 235 K i wartość ta jest porównywalna do wartości prezentowanej przez Oliveire [45]. Pod wpływem pola magnetycznego maksymalna wartość  $C_p$  ulega zmniejszeniu (jednak nie ulega całkowitemu wygaszeniu przy maksymalnym polu 1,5 T). Następuje jej poszerzenie i nieznaczne przesunięcie w stronę wyższych temperatur. Wartości adiabatycznych zmian temperaturowych ( $\Delta T_{\text{ad}}$ ) wyliczono zgodnie z metodą proponowaną przez von Ranke [50]. Podobnie jak w przypadku zmian  $\Delta S_{\text{mag}}$ , także dla składu gdzie  $x = 0,3$ , zmiany  $\Delta T_{\text{ad}}$  były największe i wyniosły 3,1 K w pobliżu 103 K dla pola 1,5 T. Natomiast dla pozostałych związków zmiany  $\Delta T_{\text{ad}}$  oscylowały pomiędzy 2,5 a 3 K.

Podsumowując pracę [H2] należy podkreślić, że stosunkowo niewielkie domieszkowanie związku  $\text{DyCo}_2$  atomami Er, znacząco wpływa na właściwości strukturalne, magnetyczne i magnetokaloryczne w roztworze stałym  $\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x\text{Co}_2$ . Analiz pomiarów magnetycznych jak i pomiarów ciepła właściwego wykazały, że dotowanie jonów Er w miejsce Dy prowadzi do obniżenia  $T_C$ . Temperatura Curie spada z wartości 138 K ( $\text{DyCo}_2$ ) do 106 K ( $\text{Dy}_{0,7}\text{Er}_{0,3}\text{Co}_2$ ). Potwierdzono, że we wszystkich roztworach stałych występuje magnetyczne przejście fazowe pierwszego rodzaju. Wyniki zmian entropii są zbliżone do wyników prezentowanych przez Balli [37] i nieznacznie odbiegają od wyliczeń teoretycznych prezentowanych przez Oliveirę [45]. Ponadto substytucja Dy przez Er powoduje nieznaczny wzrost parametrów MCE. Maksymalną wartość  $\Delta T_{\text{ad}} = 3,1$  K uzyskano dla  $\text{Dy}_{0,7}\text{Er}_{0,3}\text{Co}_2$ . Porównywalne

parametry MCE w prezentowanym przedziale temperatury 106-136 K rokuja, ze prezentowane roztwory moga byc uzyte jako czynnik chlodzacy.

W kolejnej pracy, pt. „*The influence of Er substitution on magnetic and magnetocaloric properties of  $Ho_{1-x}Er_xCo_2$  solid solution*” materialem badawczym byl zwiazek miedzymetaliczny o skladzie  $Ho_{1-x}Er_xCo_2$  [H3]. Przedstawione w niej zostaly wyniki eksperymentalne analiz strukturalnych, magnetycznych i magnetokalorycznych dla szerszego, w porownaniu z poprzednia pracą, zakresu stezen ( $0,0 \leq x \leq 0,5$ ). Analizy strukturalne przeprowadzone zostaly na dyfraktometrze Siemens D-5000, w temperaturze pokojowej dla wszystkich badanych zwiazkow. Wyniki pokazaly, ze zwiazki krystalizuja, tworzac regularna faze Lavesa C15, nalezaca do grupy przestrzennej  $Fd3m$ . Wartość stalej sieciowej maleje ze wzrostem zawartosci atomow Er, co jest konsekwencja mniejszego promienia atomowego Er w porownaniu do promienia atomowego Ho, jednoczesnie zmiana ta ma charakter liniowy.

Pomiary zaleznosci podatnosci magnetycznej w funkcji temperatury w stalym polu magnetycznym rownym 0,3 T pokazaly, ze wraz ze wzrostem temperatury, nastepuje spadek wartosci podatnosci magnetycznej badanych probek, jednakze ponizej  $T_C$  zmiany podatnosci magnetycznej nie wykazywaly zaleznosci liniowej wzgledem skladu poszczegolnych roztworow stalych. Podobny efekt obserwowany byl dla innych pseudo-binarnych zwiazkow, takich jak Dy-Tb-Co [51], Er-Gd-Co [52] czy Gd-Tb-Co [44]. Wynik ten mozna wytлумaczyć polikrystalicznym charakterem badanych probek. Z pochodnych podatnosci w funkcji temperatury oszacowano temperatury przejesc magnetycznych. W tym przypadku uzyskano idealna zgodnosc wzgledem skladu wraz ze wzrostem zawartosci Er w pseudo-binarnych zwiazkach  $Ho_{1-x}Er_xCo_2$  nastepuje spadek wartosci  $T_C$  z 72 K ( $x = 0,1$ ) do 50 K ( $x = 0,5$ ). Ponadto dla zwiazkow gdzie  $x \leq 0,4$ , na krzywych zaleznosci zmian podatnosci magnetycznej w funkcji temperatury w polu rownym 0,3 T zaobserwowano anomalie w niskotemperaturowym zakresie. Podobne anomalie czesto sa obserwowane dla ukkladow typu  $RCo_2$  [53-56] i sa one zwiazane z reorientacja spinowa. Dla badanych skladow  $T_{SR}$  (temperatura w ktorej zachodzi reorientacja spinowa) wzrastala z 24 K dla  $x = 0,1$  do 44 K dla  $x = 0,4$ .

Pomiary namagnesowania w temperaturze 4,2 K i maksymalnym polu magnetycznym rownym 14 T wykazaly, ze wszystkie roztwory stale stosunkowo szybko ulegaja namagnesowaniu. Juz w polu rownym 1,5 T mozna zaobserwować gwałtowny wzrost namagnesowania, z kolei powyzej tej wartosci pola, zmiany  $M(H)$  nieznacznie rosną wraz ze wzrostem pola. Wyliczone wartosci magnetycznych momentow nasycenia, przypadajacych na badany zwiazek sa w dobrej zgodzie z wyliczeniami teoretycznymi w maksymalnym polu rownym 14 T przy przyjeciu, ze podsiec atomow Co wnosi okolo 2-2,5  $\mu_B$  i momenty magnetyczne, pochodzace od atomow Co sa antyrównolegle uporządkowane wzgledem momentow magnetycznych podsieci atomow ziem rzadkich, co oznacza ferrimagnetyczne sprzenienie pomiedzy tymi podsieciami [57]. Wartosci  $\mu_s$  zmniejszaja się wraz ze wzrostem zawartosci atomow Er z 7,4  $\mu_B$  dla  $x = 0,1$  do 6,7  $\mu_B$  dla  $x = 0,5$ . Pomiary krzywych namagnesowania w funkcji temperatury przeprowadzone zostaly dla wszystkich roztworow stalych w okolicy temperatur ich przejesc

magnetycznych, w maksymalnym zewnętrznym polu magnetycznym równym 5 T. Z krzywych ustalono, że w pobliżu  $T_C$  także istnieje przejście metamagnetyczne charakteryzujące się histerezą magnetyczną. Krzywe Belova-Arrotta potwierdziły metamagnetyczny charakter badanych związków. Analizy tych krzywych dowiodły, że w badanych materiałach istnieje magnetyczne przejście fazowe I rodzaju. Z uwagi, że metamagnetyczny charakter ma istotne znaczenie w badaniu materiałów pod kątem ich właściwości MCE, postanowiono wykorzystać teoretyczny model Inoue-Shimizu [58,59], celem dokładniejszego określenia charakteru przejścia magnetycznego w badanych związkach. W oparciu o powyższy model potwierdzono wcześniejsze wnioski.

Zmiany entropii dla poszczególnych próbek określone zostały na podstawie równań Maxwella, przy wykorzystaniu krzywych namagnesowania wykonanych w pobliżu temperatur przejść magnetycznych. Wszystkie badane związki wykazały duże zmiany  $\Delta S_{\text{mag}}$  w pobliżu  $T_C$ , przy czym największą zmianę  $\Delta S_{\text{mag}} = 5,4 \text{ J/molK}$  zaobserwowano dla składu gdzie  $x = 0,4$ .

Podsumowując powyższą pracę należy stwierdzić, że wszystkie analizowane polikrystaliczne roztwory stałe są jednofazowe i krystalizują w strukturze regularnej C15. Zastępowanie atomów Ho przez atomy Er w układzie  $\text{Ho}_{1-x}\text{Er}_x\text{Co}_2$  prowadzi do obniżenia  $T_C$ . Analizy typu przejścia magnetycznego przy wykorzystaniu teorii Landaua oraz krzywych Belova-Arrotta wykazały, że w całym badanym zakresie stężeń ma miejsce magnetyczne przejście fazowe I rodzaju, co pozostaje w zgodzie z wyliczeniami teoretycznymi prezentowanymi przez Oliveira [46]. Fakt ten przemawiał za tym, że analizowane roztwory stałe powinny charakteryzować się dobrymi właściwościami MCE. Zastępowanie Ho przez Er powoduje stopniowy wzrost zmian  $\Delta S_{\text{mag}}$  z wartości  $4,2 \text{ J/molK}$  ( $x = 0,1$ ) do wartości  $5,4 \text{ J/molK}$  ( $x = 0,4$ ), a następnie dla  $x = 0,5$  ma miejsce nieznaczny spadek do wartości  $4,7 \text{ J/molK}$  w maksymalnym polu równym 3 T. Uzyskane wyniki MCE pozwalają przypuszczać, że dla zakresu temperatur 50-75 K analizowane roztwory stałe wydają się być interesującym materiałem pod względem możliwości ich zastosowania jako czynnika chłodzącego.

Praca pt. „*Specific Heat and Magnetocaloric Effect in Ho-Er-Co Solid Solutions*” [H4] jest kontynuacją badań podstawowych, rozpoczętych w pracy [H3], nad pseudo-binarnymi roztworami stałymi  $\text{Ho}_{1-x}\text{Er}_x\text{Co}_2$ . Badania zostały uzupełnione o pomiary ciepła właściwego, celem których było między innymi oszacowanie wielkości zmian  $\Delta T_{\text{ad}}$  oraz zdobycie informacji na temat wpływu domieszkowania atomami Er na właściwości MCE w badanych roztworach stałych. Ciepło właściwe metali  $C_p(T)$  w temperaturach znacznie niższych od temperatury Fermiego i niższych od temperatury Debye'a, można przedstawić jako sumę dwóch części składowych: elektronowej  $C_{\text{el}}(T)$  i fononowej  $C_{\text{ph}}(T)$ . Jedną ze standardowych metod, przy określeniu wkładu elektronowego i fononowego jest ocena współczynnika  $\gamma$  oraz ocena temperatury Debye'a. W bardzo niskim zakresie temperaturowym ( $T \leq 10 \text{ K}$ ), jeżeli przedstawienie wyników pomiarów ciepła właściwego w formie zależności  $C_p/T$  w funkcji  $T^2$  ma liniowy charakter, wówczas możliwe jest wyliczenie wartości współczynników  $\gamma$  oraz  $\beta$ . Znając wartości tych współczynników można wyznaczyć gęstość stanów na poziomie Fermiego oraz oszacować temperaturę

Debye'a ( $\theta_D$ ). Jednakże w przypadku próbek o relatywnie niskich temperaturach uporządkowania magnetycznego, ocena tychże wielkości może okazać się niemożliwa z powodu istnienia dodatkowego wkładu do całkowitego ciepła właściwego. W związku z powyższym, celem oszacowania tych parametrów użyto funkcji Debye'a, dzięki której wyliczony został także wkład  $C_{mag}(T)$  do całkowitego  $C_p(T)$ .

Na krzywych zależności ciepła właściwego w funkcji temperatury dla wszystkich badanych próbek przy zerowym polu magnetycznym można zaobserwować bardzo ostre maksima w temperaturze przejść magnetycznych. Tak gwałtowne i jednocześnie duże zmiany na krzywych zależności  $C_p(T)$ , bo dochodzące nawet do 300 J/molK potwierdzają, że w związkach tych występuje magnetyczne przejście fazowe pierwszego rodzaju. Z analizy tych krzywych ustalono, że temperatury  $T_C$  dla poszczególnych związków ulegają obniżeniu pod wpływem domieszkowania atomami Er z 73 do 50 K. Ponadto dla próbek o wartości  $x$  mniejszej od 0,4 można zaobserwować w zakresie niskotemperaturowym dodatkową zmianę w charakterze krzywej  $C_p(T)$ . Zmiana ta była widoczna także w pomiarach magnetycznych i jak już wspomniano, jest związana z efektem reorientacji spinowej. Podobny mechanizm obserwowany był w pracach gdzie badania prowadzono dla  $HoCo_2$  oraz  $NdCo_2$  [54]. Wprowadzenie atomów Er w miejsce Ho prowadzi do wzrostu  $T_{SR}$  z 24 K dla  $x = 0,1$  do 45 K dla  $x = 0,4$ . Występowanie reorientacji spinowej jest związane ze sprzężeniem dwóch podsieci magnetycznych Co i R, które to charakteryzują się dużą anizotropią magnetokrystaliczną. W wyniku dopasowania funkcji Debye'a do przebiegu poszczególnych krzywych eksperymentalnych  $C_p(T)$ , w szerokim zakresie temperatury, otrzymano wartość  $\gamma$  równą 30 mJ/molK<sup>2</sup> dla wszystkich badanych próbek, natomiast w przypadku temperatury Debye'a zaobserwowano jej wzrost wraz ze wzrostem zawartości atomów Er z 240 do 280 K. Wartość entropii magnetycznej dla poszczególnych roztworów otrzymano w wyniku całkowania zależności  $C_{mag}(T)/T$ . Zgodnie z oczekiwaniami, wraz ze wzrostem temperatury ma miejsce wzrost wartości  $S_{mag}(T)$ , co jest konsekwencją fluktuacji termicznych. Przyłożenie pola magnetycznego skutkowało obniżeniem wartości  $S_{mag}(T)$  w pobliżu temperatury przejścia magnetycznego. Uzyskane maksymalne wartości  $S_{mag}(T)$  dla związków wyjściowych  $HoCo_2$  oraz  $ErCo_2$  w temperaturze 200 K wynoszą odpowiednio 24,0 i 23,1 J/molK i są w dobrej zgodności z wynikami prezentowanymi w literaturze [32,60]. Wynik ten wskazuje, że na wielkości  $S_{mag}(T)$  ma wpływ podsieć metali ziem rzadkich, w przeciwieństwie do podsieci Co, której wkład jest znikomy. Wielkość MCE wyliczono zgodnie z relacjami sugerowanymi przez von Ranke [50] przy zmianie pola magnetycznego 1 i 2 T. Jak się spodziewano, użycie większego pola magnetycznego skutkuje wzrostem  $\Delta T_{ad}$  dla poszczególnych próbek. Wyniki przy zewnętrznym polu magnetycznym równym 2 T wykazały, że wraz ze wzrostem zawartości Er w  $Ho_{1-x}Er_xCo_2$  następuje stopniowe obniżanie maksimum wartości  $\Delta T_{ad}$  dla poszczególnych próbek i tak dla  $x = 0,1$   $\Delta T_{ad} = 7$  K w rejonie 73 K, natomiast dla  $x = 0,5$   $\Delta T_{ad} = 6$  K w rejonie 50 K.

Powyższe analizy pokazały bardzo dobrą zgodność z wynikami prezentowanymi w [H3]. Potwierdzono, między innymi, istnienie reorientacji spinowej i uzupełniono wiedzę o MCE w



poszczególnych próbkach. W zewnętrznym polu magnetycznym równym 2 T uzyskano bardzo duże wartości  $\Delta T_{ad}$  na poziomie 6~7 K.

Ostatnią pracą poświęconą trójskładnikowym roztworom stałym, jest praca, pt. „*Effect of partial Ho-substitution on the magnetic and magnetocaloric properties of polycrystalline DyCo<sub>2</sub>-based solid solutions*”, gdzie w miejsce Dy podstawione zostały atomy Ho tworząc roztwór stały Dy<sub>1-x</sub>Ho<sub>x</sub>Co<sub>2</sub> dla zakresu stężeń  $0,1 \leq x \leq 0,5$  [H5]. Badania obejmowały, podobnie jak w poprzednich pracach, analizy strukturalne, magnetyczne i magnetokaloryczne. W literaturze brak jest szczegółowych danych eksperymentalnych na temat właściwości MCE dla roztworów stałych o takim składzie. Jedyne wzmianki odnoszą się do wyliczeń teoretycznych, prowadzonych przez Oliveira i współautorów [46]. Autorzy cytowanej pracy zakładają, że wprowadzanie atomów Ho do Dy<sub>1-x</sub>Ho<sub>x</sub>Co<sub>2</sub> powinno skutkować obniżeniem temperatury uporządkowania magnetycznego i wskazują na istnienie magnetycznej przemiany fazowej pierwszego rodzaju dla całego zakresu stężeń Ho w roztworze.

Analizy obrazów dyfrakcyjnych dla polikrystalicznych próbek, wykonane w temperaturze pokojowej potwierdziły, że wszystkie próbki są jednofazowe i krystalizują tworząc regularną fazę Lavesa C15, należącą do grupy przestrzennej Fd3m. Zastępowanie atomów Dy przez atomy Ho prowadzi do obniżania wartości stałej sieciowej, co jest konsekwencją mniejszego promienia atomowego Ho w stosunku do promienia atomowego Dy.

Pomiary podatności magnetycznej wykonano w stałym polu magnetycznym równym 0,03 T, w dwóch reżimach pomiarowych. W pierwszym próbki schładzano do temperatury 4,2 K a następnie włączano pole magnetyczne (*zero field cooling* - ZFC) i zwiększano temperaturę. Drugi pomiar odbywał się podczas schładzania próbek w polu magnetycznym (*field cooling* - FC). Okazało się, że w warunkach ZFC istnieje szerokie maksimum dla zadanej wartości pola. Pomiary w warunkach FC cechuje nieodwracalność w porównaniu do ZFC oraz wzrost wartości podatności magnetycznej wraz z obniżaniem temperatury. W wysokich temperaturach, po osiągnięciu temperatury w której występuje magnetyczne przejście fazowe ze stanu ferrimagnetycznego do paramagnetycznego, krzywe zmian podatności zarówno w warunkach ZFC i FC są prawie identyczne. Podobny efekt był obserwowany w pracach [61,62] i jest związany z tym, że w próbce podczas procesu schładzania w polu magnetycznym dochodzi do orientacji domen pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego (określanej także jako kotwiczenie domen) i jest to związane z termomagnetyczną nieodwracalnością. Efekt ten silnie zależy od wielkości zastosowanego natężenia pola magnetycznego. Wzrost pola do 0,5 T powoduje obniżenie i przesunięcie maksimum krzywych zależności podatności magnetycznej w stronę niższych temperatur. Ponadto, stosunkowo duże zmiany w charakterze krzywych  $\chi_g(T)$  w pobliżu  $T_C$  sugerują istnienie, w badanych roztworach, magnetycznego przejścia fazowego pierwszego rodzaju. Temperatury Curie dla poszczególnych próbek, oszacowane jako maksima z pierwszych pochodnych  $\chi_g(T)$ , ulegają obniżeniu wraz ze wzrostem zawartości Ho od 130 K dla  $x = 0,1$  do 109 K dla  $x = 0,5$ .

Wartości magnetycznych momentów nasycenia wyliczono z krzywych namagnesowania w stałej temperaturze równej 4,2 K i przy maksymalnym polu 14 T. Uzyskane wartości oscylują w pobliżu  $7 \mu_B$ /cząsteczkę i są mniejsze o około  $1 \mu_B$  w porównaniu z wyliczeniami teoretycznymi. W obliczeniach przyjęto, że momenty magnetyczne pochodzące od podsieci Co wynoszą  $2 \mu_B$  i są przeciwnie skierowane względem podsieci R [57]. Krzywe namagnesowania w funkcji temperatury przeprowadzone zostały dla wszystkich roztworów stałych w pobliżu ich temperatur przejść magnetycznych w maksymalnym zewnętrznym polu magnetycznym równym 5 T. Przy wykorzystaniu tych krzywych sporządzono krzywe Belova-Arrotta, których analiza wykazała, że w badanych materiałach istnieje magnetyczne przejście fazowe pierwszego rodzaju. Ponadto celem potwierdzenia tego faktu w oparciu o teoretyczny model Landaua, wykonane zostały analizy stanu magnetycznego w badanych próbkach. Uzyskane ujemne wartości współczynnika Landaua  $b(T)$  potwierdziły, że we wszystkich roztworach stałych istnieje magnetyczne przejście fazowe I rodzaju.

Z dopasowania krzywych pomiarowych  $C_p(T)$  do funkcji Debye'a w szerokim zakresie temperaturowym, uzyskano najlepsze wartości dla  $\gamma$  równej  $40 \text{ mJ/molK}^2$  dla wszystkich badanych próbek, natomiast wartość temperatury Debye'a wzrastała wraz ze wzrostem zawartości atomów Ho z 235 do 245 K. Uzyskane wartości  $\theta_D$  są porównywalne do wartości prezentowanej przez Oliveira i von Ranke [45] dla czystego związku  $\text{DyCo}_2$  ( $\theta_D=230 \text{ K}$ ). W przypadku wszystkich roztworów  $\text{Dy}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Co}_2$ , dla zakresu stężeń  $0,1 \leq x \leq 0,5$  na krzywych zależności zmian  $C_{\text{mag}}(T)$  zaobserwowano dwa charakterystyczne maksima. Pierwsze z nich jest odpowiedzialne za efekt związany z reorientacją spinową, natomiast drugie, znacznie większe i bardziej ostre maksimum, odpowiada za przejście magnetyczne. Podstawianie atomów Ho w miejsce Dy w  $\text{Dy}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Co}_2$  powoduje przesunięcie  $T_{\text{SR}}$  w stronę wyższych temperatur i tak dla  $x = 0,1$ ;  $T_{\text{SR}} = 68 \text{ K}$ , natomiast dla  $x = 0,5$  efekt ten jest widoczny przy 72 K. Z krzywych pomiarowych ciepła właściwego wyliczone zostały krzywe opisujące entropię magnetyczną w funkcji temperatury dla poszczególnych próbek. Analizy uzyskanych zależności  $S_{\text{mag}}(T)$  potwierdziły, że głównym źródłem magnetyzmu w badanych próbkach są atomy ziem rzadkich. W kolejnym kroku zostały zbadane właściwości magnetokaloryczne poszczególnych roztworów stałych. Na podstawie równań Maxwella i przy wykorzystaniu krzywych namagnesowania, zmierzonych w pobliżu  $T_C$ , wyliczone zostały zmiany entropii  $\Delta S_{\text{mag}}(T)$ . Wraz ze wzrostem zewnętrznego pola magnetycznego odnotowano we wszystkich próbkach duży wzrost  $\Delta S_{\text{mag}}(T)$  w pobliżu temperatury  $T_C$ , co potwierdziło rozważania teoretyczne przedstawione przez Oliveira [46]. Tak duże zmiany w rejonie przejścia magnetycznego są związane ze sprzężeniem dwóch oddziaływań pomiędzy zlokalizowanymi momentami magnetycznymi pochodzącymi od atomów ziem rzadkich oraz momentami magnetycznymi indukowanymi na atomach Co. Dodatek atomów Ho do roztworu  $\text{Dy}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Co}_2$  powoduje wzrost wartości  $\Delta S_{\text{mag}}$  i tak, dla  $x = 0,5$  zmiana entropii magnetycznej w maksymalnym zewnętrznym polu magnetycznym równym 3 T wynosi około  $11 \text{ J/kgK}$ . Zmiany  $\Delta T_{\text{ad}}$  wyliczono w oparciu o metody sugerowane przez von Ranke [50]. Z wyliczeń tych wynika, że maksymalna wartość  $\Delta T_{\text{ad}}$  nie zależy od składu ilościowego i w całym badanym zakresie stężeń dla

maksymalnego zewnętrznego pola magnetycznego równego 2 T wynosi około 3 K. Przy maksymalnych zmianach pola magnetycznego równych 1 T maksymalna wartość  $\Delta T_{ad}$  oscyluje w okolicach 2 K.

Podsumowując badany układ należy stwierdzić, że dodatek Ho wpływa jedynie na obniżenie wartości  $T_C$  w  $Dy_{1-x}Ho_xCo_2$ , nie wpływa natomiast na zmianę charakteru przejścia magnetycznego i dla badanego zakresu stężeń przejście to jest przejściem I rodzaju co potwierdzają doniesienia teoretyczne. Wyniki uzyskane z pomiarów ciepła właściwego pokrywają się z wynikami badań magnetycznych. Ponadto z krzywych zależności  $C_{mag}(T)$  uzyskano informację, że w badanych roztworach stałych istnieje efekt związany z reorientacją spinową. Właściwości magnetokaloryczne badanych próbek, czynią je atrakcyjnymi pod kątem aplikacyjnym. W zakresie temperaturowym od 100 do 135 K wielkość zmian  $\Delta T_{ad}$  praktycznie jest stała i wynosi  $\sim 3$  K dla pola równego 2 T, bez względu na zmiany w składzie  $Dy_{1-x}Ho_xCo_2$ .

Po przeprowadzeniu fundamentalnych badań nad trzema typami pseudo-binarnych roztworów stałych  $R_{1-x}R'_xCo_2$ , gdzie  $R = Dy, Ho$  oraz  $R' = Er, Ho$ , rozpoczęto kolejny etap badań. Z każdej serii wybrano po jednym roztworze stałym o składzie  $R_{0,9}R'_{0,1}Co_2$ , który został domieszkowany atomami Gd, tworząc roztwór stały o wzorze  $(R_{0,9}R'_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$ , gdzie  $x$  zmieniał się, w zależności od układu, od 0,0 do 0,25 lub do 0,15.

W pracy, pt. „*Effect of partial Gd substitution on the magnetic and magnetocaloric properties in Dy–Ho–Gd–Co multicomponent compounds*” badania przeprowadzono dla roztworu stałego  $(Dy_{0,9}Ho_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$ , gdzie  $x$  zmieniał się od 0,05 do 0,15 [H6]. Omówione w niej zostały wyniki badań strukturalnych, magnetycznych oraz magnetokalorycznych dla powyższego roztworu stałego. W temperaturze pokojowej wszystkie badane próbki są jednofazowe i krystalizują tworząc regularną fazę Lavesa C15 o strukturze  $MgCu_2$ , natomiast ich stała sieciowa wzrasta wraz ze wzrostem zawartości Gd od 0,7186 nm dla  $x = 0,05$  do 0,7194 nm dla  $x = 0,15$ .

Temperatura Curie dla związku wyjściowego  $Dy_{0,9}Ho_{0,1}Co_2$  wynosi 130 K, zmiana entropii magnetycznej w tej temperaturze jest rzędu 8,1 J/kgK dla  $\mu_0H = 3$  T [64]. Na podstawie zmian podatności magnetycznej w funkcji temperatury oraz wyników uzyskanych z analiz stanu magnetycznego przy użyciu teorii Landaua widać, że wprowadzenie atomów Gd powoduje wzrost  $T_C$  do wartości 183 K ( $x = 0,15$ ). Z analizy krzywych  $\chi_g(T)$  wynika, podobnie jak w poprzednim przypadku, że ich przebieg w warunkach ZFC i FC znacznie się od siebie różni, co związane jest z efektem kotwiczenia domen podczas schładzania w polu magnetycznym [63]. Krzywe magnetyzacji mają podobny charakter jak dla układu  $(Dy_{0,9}Er_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$ . Próbki bardzo szybko ulegają namagnesowaniu - już w polu równym 1,5 T. W wyższych polach zależności magnetyzacji w funkcji pola magnetycznego zmieniają się liniowo wraz ze wzrostem pola. Dla wszystkich mierzonych próbek przy temperaturze 4,2 K, widoczna jest histereza magnetyczna. Wartość pozostałości magnetycznej spada z 4,1  $\mu_B$ /cząsteczkę ( $x = 0,0$ ) do 3,0  $\mu_B$ /cząsteczkę ( $x = 0,15$ ). Wyliczone wartości magnetycznych momentów nasycenia, przypadające na jedną cząsteczkę przy maksymalnym polu 14 T i  $T = 4,2$  K, spadają z 6,7  $\mu_B$ /cząsteczkę ( $x = 0,05$ ) do 6,3  $\mu_B$ /cząsteczkę

( $x = 0,15$ ) i są nieznacznie niższe od wyliczeń teoretycznych, przy założeniu, że momenty magnetyczne pochodzące z atomów Co są przeciwnie skierowane względem momentów magnetycznych pochodzących od atomów ziem rzadkich i zmniejszają wartość całkowitego momentu magnetycznego o około  $2,5 \mu_B$ .

Krzywe magnetyzacji, wykonane w pobliżu temperatur uporządkowania magnetycznego dla poszczególnych roztworów stałych i przy maksymalnym polu równym 5 T, wykazują istnienie przejścia metamagnetycznego. Objawia się to gwałtownym spadkiem magnetyzacji wraz ze wzrostem temperatury oraz wzrostem pola krytycznego. Przejście metamagnetyczne widoczne jest w wąskim zakresie temperaturowym, około 20 K powyżej temperatury, w której występuje magnetyczne przejście fazowe I rodzaju.

Z krzywych magnetyzacji oraz w oparciu o równania Maxwella wyliczone zostały zmiany entropii magnetycznej. Okazało się, że wprowadzanie atomów Gd do  $Dy_{0,9}Ho_{0,1}Co_2$  powoduje spadek maksymalnej wartości  $\Delta S_{mag}$ . W polu magnetycznym równym 3 T maksymalne wartości zmiany entropii spadają z 8,1 J/kgK dla  $x = 0,0$  do 4,3 J/kgK dla  $x = 0,15$ . Ponadto dla związku wyjściowego oraz  $(Dy_{0,9}Er_{0,1})_{0,95}Gd_{0,05}Co_2$  widać ostre maksimum na krzywej  $\Delta S_{mag}(T)$  w pobliżu  $T_C$ , co wskazuje na istnienie magnetycznego przejścia fazowego I rodzaju. Wprowadzanie Gd do roztworu  $Dy_{0,9}Ho_{0,1}Co_2$  prowadzi do zmiany charakteru przejścia magnetycznego, co skutkuje zmniejszeniem zmian entropii magnetycznej. By potwierdzić to przypuszczenie oraz dokładnie wyznaczyć skład dla którego następuje magnetyczne przejście fazowe z I do II rodzaju, użyty został model Inoue-Shimizu [58,59] oraz sporządzono krzywe Belova-Arrota. Analiza uzyskanych wyników ujawniła występowanie magnetycznego przejścia fazowego pierwszego rodzaju jedynie w związkach gdzie  $x = 0,0$  oraz 0,05.

W pracy pt. „*Experimental study of the magnetocaloric effect in  $Dy_{1-x}Er_xCo_2$  solid solutions doped by Gd*” [H7] roztwory stałe  $(Dy_{0,9}Er_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$ , gdzie  $(0,0 \leq x \leq 0,25)$ , zostały poddane badaniom eksperymentalnym pod kątem ich właściwości magnetycznych i magnetokalorycznych. Analizy strukturalne przeprowadzone w temperaturze pokojowej pokazały, że wszystkie badane próbki tworzą kubiczną fazę Lavesa C15 o strukturze typu  $MgCu_2$ , a ich wartości stałych sieciowych zwiększają się od 0,7187 nm dla  $Dy_{0,9}Er_{0,1}Co_2$  do 0,7204 nm dla  $(Dy_{0,9}Er_{0,1})_{0,75}Gd_{0,25}Co_2$ . Badania magnetyczne ujawniły, że stosunkowo niewielki dodatek atomów Gd, znacząco wpływa na właściwości magnetyczne i MCE badanych związków. Między innymi, następuje wzrost wartości temperatury przejścia magnetycznego ze 128 K ( $x = 0,0$ ) do 215 K ( $x = 0,25$ ). Jednakże wzrostowi temu towarzyszy spadek wartości  $\Delta S_{mag}(T)$ . W polu magnetycznym  $\mu_0H = 3$  T maksymalne zmiany entropii spadają z 8,5 J/kgK przy  $T = 128$  K dla  $x = 0,0$  do 3,1 J/kgK przy  $T = 214,9$  K dla  $x = 0,25$ . Analizy stanu magnetycznego wykonane przy wykorzystaniu teorii Landaua i krzywych Belova-Arrota, potwierdziły istnienie magnetycznego przejścia fazowego I rodzaju w roztworach, w których  $x = 0,0; 0,05; 0,1$ . Pod wpływem wzrostu zawartości Gd następuje zmiana charakteru ferri-paramagnetycznego przejścia fazowego z I do II rodzaju przy  $x = 0,15$ . Wartości względnej mocy chłodniczej (*Relative Cooling Power* - RCP) badanych roztworów stałych pozostają porównywalne i można stwierdzić, że są niezależne od stężenia Gd. W polu  $\mu_0H = 3$  T zmiany

RCP oscylują pomiędzy  $140 \div 160$  J/kg w badanym zakresie stężeń. Zależności  $\chi_g(T)$  przeprowadzone w warunkach ZFC i FC i stałym polu  $\mu_0 H = 0,03$  T wykazały podobny charakter jak w pracy [H5]. Z pomiaru wykonanego w warunkach FC, na krzywych zmian  $\chi_g(T)$  widać nieodwracalny charakter. Jest to związane z efektem kotwiczenia domen pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego [63]. Ponadto dla wszystkich badanych składów na krzywych pierwszej pochodnej  $\chi_g(T)$  w niskotemperaturowym rejonie  $\sim 26$  K zaobserwowano anomalie, które przypisuje się istnieniu reorientacji spinowej. W temperaturze  $T_{SR}$  następuje nowa orientacja względem siebie momentów magnetycznych pochodzących od podsieci R i Co.

Z krzywych namagnesowania w  $T = 4,2$  K i przy maksymalnym polu 14 T widać, że próbki dość szybko, bo przy polu równym 1,5 T ulegają namagnesowaniu. We wszystkich próbkach stwierdzono obecność histerezy magnetycznej, a wartość pozostałości magnetycznej ( $\mu_M$ ) wahała się w okolicach  $4 \mu_B/\text{cząsteczkę}$ . Wyjątek stanowił najslabiej domieszkowany roztwór ( $x = 0,05$ ) oraz związek wyjściowy ( $x = 0,0$ ), gdzie wartość  $\mu_M = 3,5 \mu_B/\text{cząsteczkę}$ . Wartości magnetycznych momentów nasycenia wyliczone z krzywych  $M(H)$  przy  $T = 4,2$  K nieznacznie różniły się od wyliczeń teoretycznych. Maksymalna różnica wynosiła  $1 \mu_B/\text{cząsteczkę}$  i spadała wraz ze wzrostem zawartości Gd w roztworze.

Podsumowując informacje uzyskane z pomiarów powyższego układu wieloskładnikowego należy stwierdzić, że wykazuje on na tyle dobre właściwości magnetokaloryczne ( $\Delta S_{mag}$ , RCP), iż użycie go jako czynnika chłodzącego w zakresie temperaturowym 130-210 K jest wysoce prawdopodobne.

Praca, pt. „*Magnetism and magnetocaloric effect in multicomponent Laves-phase compounds: Study and comparative analysis*” [H8] uzupełniona jest o ostatni, czteroskładnikowy układ, a mianowicie o  $(\text{Ho}_{0,9}\text{Er}_{0,1})_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$  gdzie  $x$  zmienia się od 0,0 do 0,15. Stanowi ona podsumowanie oraz porównanie uzyskanych wyników dla wszystkich trzech układów  $(\text{R}_{0,9}\text{R}'_{0,1})_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$ . Natomiast badania zostały poszerzone o pomiary ciepła właściwego dla wszystkich trzech badanych układów. Analizy obrazów dyfrakcyjnych wykazały, że wszystkie polikrystaliczne roztwory stałe  $(\text{R}_{0,9}\text{R}'_{0,1})_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$  ( $\text{R} = \text{Dy}, \text{Ho}$ , a  $\text{R}' = \text{Er}, \text{Ho}$ ) są jednofazowe i posiadają regularną strukturę C15. Parametry sieci krystalicznej związków wyjściowych są zbliżone do tych, które prezentowane są w danych literaturowych [20,37]. Podstawianie gadolinu w miejsce atomów ziem rzadkich w każdym przypadku prowadzi do podwyższenia wartości parametrów sieci krystalicznej, a zależność składu wykazuje oczekiwany liniowy charakter i zachowane zostaje prawo Vegarda [65].

Podatność magnetyczna dla wszystkich układów wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, jednak poniżej  $T_C$  zmiany  $\chi_g(T)$  nie wykazują zależności od składu. Podobne zachowanie stwierdzono wcześniej dla innych związków ziem rzadkich z kobaltem, takich jak  $(\text{Dy}, \text{Tb})\text{Co}_2$  [51],  $(\text{Er}, \text{Gd})\text{Co}_2$  [52],  $(\text{Gd}, \text{Tb})\text{Co}_2$  [44]. Obserwowane efekty związane były z interakcją oddziaływań wymiennych  $f-d$  i polikrystalicznym charakterem badanych próbek. Wprowadzanie atomów Gd we wszystkich próbkach znacząco wpływa na wzrost  $T_C$ . Dla zakresu  $(0,0 \leq x \leq 0,15)$  najwyższy procentowy wzrost  $T_C$  zaobserwowano dla roztworów z serii  $(\text{Ho}_{0,9}\text{Er}_{0,1})_{1-x}\text{Gd}_x\text{Co}_2$  i wyniósł on około 43 %. Jednakże najwyższą temperaturę odnotowano dla

$(Dy_{0,9}Ho_{0,1})_{0,85}Gd_{0,15}Co_2$ , gdzie  $T_C$  wyniosła 183,4 K. Poniżej temperatury uporządkowania magnetycznego wszystkie próbki wykazują charakter typowy jak dla ferrimagnetyków, natomiast przy wyższych temperaturach są typowymi paramagnetykami Curie-Weissa. Pomiar  $\chi_g(T)$  w warunkach FC i ZFC wykazują odmienny charakter i jest to efekt obserwowalny dla wszystkich trzech czteroskładnikowych roztworów stałych. Ponadto z krzywych  $\chi_g(T)$  w przypadku układu  $(Ho_{0,9}Er_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$  dla badanego zakresu stężeń w niskotemperaturowym rejonie ( $T = 20-30$  K) zaobserwowano anomalie, które związane są z efektem reorientacji spinowej. W temperaturze  $T_{SR}$  następuje nowa orientacja względem siebie momentów magnetycznych pochodzących od podsięci R i Co.

Dodatek Gd wpływa na osłabienie indukowanego polem magnetycznym, przejścia magnetycznego i w konsekwencji, przy określonym składzie, ma miejsce zmiana charakteru magnetycznego przejścia z I do II rodzaju. Dla roztworów stałych  $(Dy_{0,9}Ho_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$  oraz  $(Ho_{0,9}Er_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$  zmiana ta następuje dla  $x > 0,05$ , natomiast dla roztworów stałych  $(Dy_{0,9}Er_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$  dla  $x > 0,15$ .

Wyniki pomiarów ciepła właściwego są zgodne z wynikami badań magnetycznych i potwierdzają fakt, że stosunkowo niewielki dodatek atomów Gd do  $(R_{0,9}R'_{0,1})Co_2$ , znacząco wpływa na wzrost temperatury uporządkowania magnetycznego. W przypadku roztworów stałych  $(Ho_{0,9}Er_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$ , oprócz zmian związanych z przemianą magnetyczną na krzywych zależności  $C_p(T)$  i jak już wcześniej wspomniano  $\chi_g(T)$ , obserwowalne są anomalie spowodowane reorientacją spinów. Charakter krzywych pomiaru ciepła właściwego w polu magnetycznym ulega pewnej zmianie tzn. przyłożone pole magnetyczne powoduje zmniejszenie, rozszerzenie i nieznaczne przesunięcie w stronę wyższych temperatur maksimum na krzywych  $C_p(T)$ , które mają miejsce w rejonie  $T_C$ . Należy zauważyć, że wzrostowi  $T_C$  towarzyszy spadek właściwości magnetokalorycznych we wszystkich badanych roztworach stałych. Wśród prezentowanych próbek, najlepsze właściwości MCE wykazywał układ  $(Ho_{0,9}Er_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$ . Oszacowana maksymalna wartość  $\Delta T_{ad}$  dla składu  $(Ho_{0,9}Er_{0,1})_{0,95}Gd_{0,05}Co_2$  wynosi 3 K w pobliżu 90 K, natomiast izotermiczna zmiana entropii  $\Delta S_{mag}(T) = 12,1$  J/kgK. W przypadku pozostałych układów  $(Dy_{0,9}Er_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$  oraz  $(Dy_{0,9}Ho_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$  wartości  $\Delta T_{ad}$  zasadniczo ulegały niewielkim wahaniom w maksymalnym polu magnetycznym równym 1 T i wynosiły 1 K i 2 K ( $\mu_0H = 2$  T). Względne wartości mocy chłodzenia dla badanych roztworów stałych pozostają porównywalne, a wartości RCP są niezależne od stężenia Gd.

## Podsumowanie

Prezentowany autoreferat stanowi przegląd wybranych publikacji dotyczących podstawowych właściwości fizycznych pseudo-binarnych  $(R,R')Co_2$  oraz wieloskładnikowych  $(R,R',R'')Co_2$  roztworów stałych typu faz-Lavesa. Dokonana w nim została, między innymi, analiza danych eksperymentalnych, które obejmowały badania magnetyczne i magnetokaloryczne a także strukturalne oraz badania ciepła właściwego.

Analizy obrazów dyfrakcyjnych wykonanych w temperaturze pokojowej potwierdziły, że uzyskane zarówno trój jak i czteroskładnikowe roztwory stałe krystalizują tworząc strukturę regularną C15.

Substytucja atomów Dy przez atomy Ho i atomy Er w  $Dy_{1-x}Ho_xCo_2$  oraz  $Dy_{1-x}Er_xCo_2$  prowadzi do obniżenia temperatury uporządkowania magnetycznego. Podobna sytuacja ma miejsce dla  $Ho_{1-x}Er_xCo_2$  gdzie atomy Ho są zastępowane atomami Er. Domieszkowanie układów  $(R,R')Co_2$  atomami Gd w sposób istotny wpływa na ich stan podstawowy i właściwości magnetyczne. Dla wszystkich trzech wybranych układów binarnych o składzie  $(R_{0,9}R'_{0,1})Co_2$  przy stosunkowo niewielkim dodatku Gd następuje gwałtowny wzrost  $T_C$ . Dla zakresu  $(0,0 \leq x \leq 0,15)$  najwyższy wzrost  $T_C$  (~43 %) zaobserwowano dla roztworów z serii  $(Ho_{0,9}Er_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$ . Natomiast najwyższą temperaturę  $T_C = 183,4$  K stwierdzono dla  $(Dy_{0,9}Ho_{0,1})_{0,85}Gd_{0,15}Co_2$ .

Analizy charakteru przejść magnetycznych przy wykorzystaniu teorii Landaua oraz Belova-Arrota, wykazały istnienie magnetycznego przejścia fazowego pierwszego rodzaju we wszystkich trójskładnikowych związkach i wniosek ten jest zgodny z rozważaniami teoretycznymi, przeprowadzonymi przez Oliveirę [46]. Natomiast wprowadzenie atomów Gd do roztworów stałych  $(R_{0,9}R'_{0,1})Co_2$  powoduje zmianę charakteru przejścia magnetycznego z pierwszego do drugiego rodzaju. Dla  $(Dy_{0,9}Er_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$  zmiana ta ma miejsce dla  $x = 0,15$ , natomiast dla  $(Dy_{0,9}Ho_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$  oraz  $(Ho_{0,9}Er_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$  gdy  $x > 0,05$  obserwuje się tylko magnetyczne przejście fazowe drugiego rodzaju.

Wyniki analiz pomiarów ciepła właściwego pozostają w dobrej zgodności z wynikami pomiarów magnetycznych, zarówno dla związków trój jak i czteroskładnikowych. Zarówno na krzywych  $C_p(T)$  jak i  $\chi_g(T)$  w przypadku wszystkich, trójskładnikowych związków oraz jednego czteroskładnikowego roztworu tj.  $(Ho_{0,9}Er_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$ , zaobserwowano dodatkową anomalię związaną z reorientacją spinową.

Wraz ze spadkiem temperatury uporządkowania magnetycznego następuje wzrost efektu MCE we wszystkich 3-składnikowych roztworach stałych. Najwyższe wartości MCE stwierdzono dla  $Ho_{1-x}Er_xCo_2$ . Podobna sytuacja ma miejsce w roztworach czteroskładnikowych. Pod wpływem domieszkowania atomami Gd wraz ze wzrostem  $T_C$  następuje nieznaczny spadek wartości MCE, przy czym dla układu  $(Dy_{0,9}Er_{0,1})_{1-x}Gd_xCo_2$  wielkość wartości MCE dla badanych stężeń pozostaje porównywalna.

Biorąc po uwagę uzyskane, względne wartości mocy chłodzenia dla badanych roztworów stałych oraz uzyskane wartości MCE można wnioskować, że prezentowane roztwory stałe mogą zostać użyte jako czynniki chłodzące pracujące w zakresie temperaturowym od 50-180 K.

Podsumowując niniejszy autoreferat należy podkreślić, że realizacja zakładanych celów wymagała przeprowadzenia syntez bardzo dużej ilości próbek. Na każdy badany układ składało się minimum pięć roztworów stałych, których ostateczny skład poprzedzał wykonanie wstępnych syntez układów dwu składnikowych. Z tego względu zdecydowano się na użycie materiałów polikrystalicznych. Aby pogłębić wiedzę na temat kolejnych ciekawych właściwości np. anizotropii magnetycznej czy właściwości

magnetostrykcyjnych, uzasadnionym wydaje się podjęcie prób uzyskania monokryształów dla wybranych roztworów stałych, szczególnie tych, gdzie występuje reorientacja spinowa.



## Literatura

- [1] E. Warburg, *Ann. Phys.* 13 (1881) 141.
- [2] W.F. Giaouque, D.P. MacDougall, *Phys. Rev.* 43 (1933) 768.
- [3] G. V. Brown, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 3673.
- [4] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4494.
- [5] К.П. Белов, *Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках.*—М.: Наука (1990) 96.
- [6] A.S. Andreenko, K.P. Belov, S.A. Nikitin, A.M. Tishin, *Magnetocaloric effects in rare-earth magnetic materials*, *Sov. Phys. Usp.* 32 (1989) 649.
- [7] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, “The magnetocaloric effect and its applications”, Institute of Physics Publishing, Bristol, Philadelphia (2003)
- [8] B.R. Gopal, R. Chahine, T.K. Bose, *Rev. Sci. Instrum.*, 68 (1997) 1818.
- [9] F.X. Hu, B.G. Shen, J.R. Sun, Z.H. Cheng, G-H. Rao, X.X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3675.
- [10] H. Wada, Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3302.
- [11] W. Chen, W. Zhong, C.F. Pan, H. Chang, Y.W. Du, *Acta Phys. Sin.* 50 (2001) 319.
- [12] O. Tegus, E. Brück, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, *Nature* 415 (2002) 150.
- [13] Y.F. Chen, F. Wang, B.G. Shen, F.X. Hu, J.R. Sun, G.J. Wang, Z.H. Cheng, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) L161.
- [14] M. Pasquale, C.P. Sasso, L.H. Lewis, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 6918.
- [15] F. Albertini, F. Canapa, S. Cirafici, E.A. Franceschi, M. Napoletano, A. Paoluzi, L. Pareti, M. Solzi, *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276 (2004) 2111.
- [16] X. Zhou, W. Li, H.P. Kunkel, G. Williams, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) L39.
- [17] N.T. Trung, L. Zhang, L. Caron, K.H.J. Buschow, E. Brück, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 172504.
- [18] W. Choe, V.K. Pecharsky, A.O. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., V.G. Young Jr., G.J. Miller, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 4617.
- [19] V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., *Adv. Mater.* 13 (2001) 683.
- [20] W.E. Wallace, E. Segal., in: A.M. Alper, J.M. Margrave, A.S. Nowick (Eds.), *Rare Earth Intermetallics*, Academic Press, New York (1973).
- [21] K.H.J. Buschow., in: E.P. Wohlfarth (Ed.), *Ferromagnetic Materials*, vol. 1, North- Holland, Amsterdam (1980).

- [22] E. Burzo, A. Chelkowski, H.R. Kirchmayr, in: H.P.J. Wijn (Ed.), *Magnetic Properties of Metal*, vol. 19-D2, Springer, Berlin (1990).
- [23] N.H. Duc, P.E. Brommer, in: K.H.J. Buschow (Ed.), *Handbook of Magnetic Materials*, vol. 12, Elsevier Science, Amsterdam (1999).
- [24] E. Gratz, A.S. Markosyan, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) R385.
- [25] E.A. Skrabek, W.E. Wallace, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1356.
- [26] A. Iandelli, A. Palenzona, in: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 2, Elsevier, Amsterdam (1979).
- [27] J. Ćwik, *International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures of PAS* (Ph.D.thesis) (2006).
- [28] I.A. Campbell, *J. Phys. F: Metal. Phys.* 2 (1972) L47.
- [29] R. Lemaire, *Cobalt* 33 (1966) 201.
- [30] F. Givord, R. Lemaire, *Solid State Commun* 9 (1971) 341.
- [31] T. Goto, H. Aruga Katori, T. Sakakibara, H. Mitamura, K. Fukamichi, K. Murata, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 6682.
- [32] J. Voiron, A. Berton, J. Chaussy, *Phys. Lett. A* 50 (1974) 17.
- [33] D. Gignoux, F. Givord, W.C. Koehler, *Physica B*, 86 (1977) 165.
- [34] E. Gratz, E. Bauer, R. Hausen, M. Maikis, P. Haen, A.S. Markosyan, *Int. J. Mod. Phys.* 7 (1993) 366.
- [35] N.H. Duc, T. Goto, in: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (Eds.), *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earth*, vol. 26, Elsevier, Amsterdam (1999).
- [36] M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, *J. Magn. Magn. Mater.* 314 (2007) 16.
- [37] M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 3907.
- [38] H.D. Liu, D.H. Wang, S.L. Tang, Q.Q. Cao, T. Tang, B.X. Gu, Y. W. Du, *J. Alloys Compd.* 346 (2002) 314.
- [39] N.K. Singh, K.G. Suresh, A.K. Nigam, *Solid State Commun.* 127 (2003) 373.
- [40] D.H. Wang, H.D. Liu, S.L. Tang, T. Tang, J.F. Wen, Y.W. Du, *Solid State Commun.* 121 (2002) 199.
- [41] D.H. Wang, H.D. Liu, S.L. Tang, S. Yang, S.L. Huang, Y.W. Du, *Phys. Lett. A* 297 (2002) 247.
- [42] H. Wada, Y. Tanabe, M. Shiga, H. Sugawara, H. Sato, *J. Alloys Compd.* 316 (2001) 245.
- [43] Z.D. Han, Z.H. Hua, D.H. Wang, C.L. Zhang, B.X. Gu, Y.W. Du, *J. Magn. Magn. Mater.* 302 (2006) 109.

- [44] K.W. Zhou, Y.H. Zhuang, J.Q. Li, J.Q. Deng, Q.M. Zhu, *Solid State Commun.* 137 (2006) 275.
- [45] N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke, *J. Magn. Magn. Mater.* 264 (2003) 55.
- [46] N.A. de Oliveira, *Eur. Phys. J. B* 65 (2008) 207.
- [47] H. Oesterreicher, J. Stanley, R. Pitts, *Phys. Status Solidi A* K65 (1972) 12.
- [48] E.S.R. Gopal, in *The International Cryogenics Monograph Series*, ed. by K. Mendelsson, K.D. Timmerhaus, Heywood, London (1966).
- [49] N.K. Singh, K.G. Suresh, A.K. Nigam, S.K. Malik, A.A. Coelho, S. Gama, *J. Magn. Magn. Mater.* 317 (2007) 68.
- [50] P.J. von Ranke, D.F. Grangeia, A. Caldas, N.A. de Oliveira, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 4055.
- [51] K. Gu, J. Li, W. Ao, Y. Jian, J. Tang, *J. Alloys Compd.* 441 (2007) 39.
- [52] X.B. Liu, Z. Altounian, *J. Magn. Magn. Mater.* 292 (2005) 83.
- [53] Z.W. Ouyang, F.W. Wang, Q. Huang, W.F. Liu, Y.G. Xiao, J.W. Lynn, J.K. Liang, G.H. Rao, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 064405.
- [54] E. Gratz, H. Nowotny, *J. Magn. Magn. Mater.* 29 (1982) 127.
- [55] N. Baranov, E. Gratz, H. Nowotny, W. Steiner, *J. Magn. Magn. Mater.* 37 (1983) 206.
- [56] W. Steiner, E. Gratz, H. Ortbauer, H.W. Camen, *J. Phys. F: Metal Phys.* 8 (1978) 1525.
- [57] D. Bloch, D.M. Edwards, M. Shimizu, J. Voiron, *J. Phys. F* 5 (1975) 1217.
- [58] J. Inoue, M. Shimizu, *J. Phys. F* 12 (1982) 1811.
- [59] P.E. Brommer, *Physica B* 154 (1989) 197.
- [60] H. Imai, H. Wada, M. Shiga, *J. Magn. Magn. Mater.* 140–144 (1995) 835.
- [61] A. Kowalczyk, A. Szajek, J. Baszyński, J. Kovač, G. Chełkowska, *J. Magn. Magn. Mater.* 166 (1997) 237.
- [62] A. Kowalczyk, J. Baszyński, J. Kovač, A. Szlaferek, *J. Magn. Magn. Mater.* 176 (1997) 241.
- [63] J.L. Wang, C.C. Tang, G.H. Wu, Q.L. Liu, N. Tang, W.Q. Wang, W.H. Wang, F.M. Yang, J.K. Liang, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, *Solid State Commun.* 121 (2002) 615.
- [64] J. Ćwik, N. Kolchugina, K. Nenkov, *J. Alloys Compd.* 560 (2013) 72.
- [65] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.

## 5. Przebieg pracy naukowej

Habilitant po ukończeniu studiów na wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej i uzyskaniu tytułu magistra inżyniera rozpoczął pracę w Międzynarodowym Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur we Wrocławiu na stanowisku asystenta. Na wstępnym etapie pracy zawodowej nawiązał ścisłą współpracę z grupą Profesora Sergeya Nikitina z Moskiewskiego Uniwersytetu Państwowego oraz grupą Profesora Gennadya Burkhanowa z Instytut Metalurgii i Materiałoznawstwa im. Bajkowa Rosyjskiej Akademii Nauk w Moskwie. Kontakty te zaowocowały pierwszym planem badawczym, który miał za przedmiot związki międzymetaliczne na bazie pierwiastków ziem rzadkich i metali przejściowych. W roku 2003 roku na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Pierwiastków Ziemi Rzadkich nastąpiło otwarcie przewodu doktorskiego, którego promotorem został dr hab. Tomasz Palewski. Temat rozprawy doktorskiej brzmiał „Struktura i właściwości fizyczne roztworów stałych  $\text{HoNi}_2 - \text{MNi}_2$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Lu}$ )”. W czasie doktoratu habilitant skonstruował specjalistyczny piec do uzyskiwania polikrystalicznych roztworów stałych metodą topienia poprzez bezstykowe zajarzenie łuku. Ponadto realizował projekt mający na celu stworzenie stanowiska do pomiarów transportowych w silnych polach magnetycznych. Habilitant sam przeprowadzał syntezy wszystkich roztworów stałych, a następnie przeprowadzał badania nieznanych dotychczas ich podstawowych właściwości fizycznych. Na podstawie analiz tak uzyskanych wyników została określona granica istnienia oddziaływań ferromagnetycznych dla roztworów stałych  $\text{Ho}_{1-x}\text{M}_x\text{Ni}_2$ . Zostało także potwierdzone, że źródłem silnych oddziaływań magnetycznych jest podsieć Ho, a przeprowadzone badania pozwoliły na przyjęcie istnienia indukowanego momentu magnetycznego na atomach niklu. Związek  $\text{LuNi}_2$  został uznany za najlepszy magnetyczny rozcieńczalnik i najlepszą substancją referencyjną dla  $\text{HoNi}_2$ .

Wobec pracowników naukowych, zarówno z kraju jak i z zagranicy, którzy korzystali z zasobów Laboratorium w celu realizacji własnych projektów badawczych, habilitant pełnił opiekę naukową.

W roku 2008, na zaproszenie prof. Olivera Gutfleischa, obecnie zatrudnionego na Uniwersytecie Technicznym w Darmstadzie, odbył kilku miesięczny staż w Instytucie Ciała Stałego w Dreźnie. W trakcie tego pobytu koordynował prace zmierzające do uruchomienia stanowiska do pomiarów właściwości magnetokalorycznych metodą bezpośrednią. Realizował badania właściwości magnetycznych nad roztworami stałymi bazującymi na związku międzymetalicznym  $\text{DyNi}_2$ . Podczas stażu zrodziła się idea stworzenia unikalnego na skale światową stanowiska do pomiaru właściwości MCE w rodzimym Laboratorium przy wykorzystaniu istniejących magnesów Bitterowskich, wytwarzających silne pola magnetyczne do 20 T.

Po powrocie z Drezna, habilitant zacieśnił współpracę naukową z grupą prof. Genadya Burkhanowa, rozpoczynając wspólne badania nad związkami lantanowców z pierwiastkami żelazowców w postaci poli-, mono i nanokrystalicznej, a także niektórych ich wodorków. Jednocześnie pojawiły się

pierwsze plany związane z tematyką badawczą, która stanowić będzie materiał do habilitacji. Habilitant skupił się na szczegółowych badaniach wieloskładnikowych roztworów stałych na bazie faz Lavesa.

W styczniu, 2013 roku, Dyrekcja Laboratorium powierzyła habilitantowi pełnienie funkcji kierownika w jednym z trzech zespołów badawczych, jakie powstały w Międzynarodowym Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur we Wrocławiu. Jest to grupa zajmująca się magnetyzmem.

Na przełomie 2013/2014 roku współpraca z grupą prof. Gennadya Burkhanowa przyniosła sukces w postaci zwycięstwa w prestiżowym, ogłaszanym raz na trzy lata, konkursie Polskiej Akademii Nauk i Rosyjskiej Akademii Nauk na nagrody za wybitne osiągnięcia naukowe uzyskane w wyniku badań prowadzonych przez polskich i rosyjskich uczonych. Tytuł wyróżnionej pracy brzmi "Nowe funkcjonalne materiały magnetyczne na bazie związków wysoko-czystych pierwiastków ziem rzadkich i metali przejściowych". Oprócz habilitanta laureatami konkursu zostali także prof. Tomasz Palewski, prof. Henryk Drulis, oraz pracownicy Instytutu Metalurgii im. Bajkova RAN w Moskwie, prof. Gennady Burkhanov i dr Irina Tereshina.

W 2014 roku habilitant ukończył pracę zmierzającą do stworzenia stanowiska, umożliwiającego bezpośredni pomiar efektu magnetokalorycznego w maksymalnym polu magnetycznym do 15 T. Eksperymenty testowe przeprowadzone na polikryształe Gd dały pierwsze wyniki  $\Delta T_{ad} = 20$  K w  $T_C = 294$  K i maksymalnym polu równym 14 T. Wynik ten jest największy, jaki dotychczas udało się uzyskać dla tego typu materiału w stałym polu magnetycznym podczas pomiaru bezpośredniego (został złożony artykuł opisujący powyższy eksperyment). Kolejnym celem, związanym z konstrukcją unikalnych wstawek pomiarowych, jaki stawia sobie habilitant, jest konstrukcja wstawki umożliwiającej bezpośredni pomiar efektu magnetokalorycznego w maksymalnym polu magnetycznym do 15 T przy wywieraniu ciśnienia na badaną próbkę.

Obecnie habilitant swoją pracę naukową skupia na badaniu dwóch układów roztworów stałych. Pierwszy z nich to RhFeAl, który cechuje się bardzo dużym efektem magnetokalorycznym w temperaturze zbliżonej do pokojowej. Druga seria to roztwory stałe  $R(\text{FeAl})_2$ , które są silnymi ferromagnetykami w szerokim zakresie temperaturowym, w dużym stopniu uzależnionym od składu. Ponadto, w obydwu przypadkach mamy do czynienia ze znacznym momentem magnetycznym i wysoką anizotropią magnetokrystaliczną, co może mieć istotny wpływ na ewentualne wykorzystanie tych materiałów do produkcji magnesów stałych.

Od ponad roku habilitant jest aktywnym członkiem tzw. Grupy Smart Materials Lab, która powstała z inicjatywy Międzynarodowego Laboratorium SPMiNT. Jest to wirtualna grupa naukowców wrocławskich uczelni i instytutów naukowych pracujących nad zaawansowanymi i tzw. inteligentnymi materiałami oraz ich aplikacjami w nowych technologiach. Grupą tą kieruje Prof. Ludwig Schultz, z IFW w Dreźnie, jeden ze światowych autorytetów w zakresie materiałów metalicznych i nadprzewodnictwa.

Marek Cwik