

Załącznik 3 do Wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego
(wersja w języku polskim)

Autoreferat

**Charakterystyka stanu podstawowego wybranych silnie
skorelowanych związków $4f$ -elektronowych ze szczególnym
uwzględnieniem aspektów transportu elektronowego i cieplnego**

Michał Falkowski

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk

Poznań 2020

1 DANE OSOBOWE

Imię i nazwisko: Michał Falkowski

Adres korespondencyjny: Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk
ul. Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

2 DYPLOMY I STOPNIE NAUKOWE

- Doktor nauk fizycznych w zakresie fizyki; fizyka fazy skondensowanej – 19 maja 2009, Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu.
Tytuł rozprawy doktorskiej: *"Własności magnetyczne i elektronowe związków międzymetalicznych RNi_4Si ($R = \text{lantanowiec}$)"*.
Promotor: dr hab. Andrzej Kowalczyk, prof. IFM PAN.
Recenzenci: Prof. dr hab. Janusz Dubowik, Prof. dr hab. Dariusz Kaczorowski.
- Magister inżynier w zakresie fizyki materiałów i nanotechnologii – 14 czerwca 2004, Wydział Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej.
Kierunek studiów: Fizyka techniczna.
Tytuł pracy magisterskiej: *"Własności magnetyczne i transportowe związków międzymetalicznych lantanowiec - metal 3d"*.
Promotor: dr hab. Andrzej Kowalczyk, prof. IFM PAN.

3 INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH

- od 1.01.2012 – adiunkt w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu,
- od 1.01.2010 do 31.12.2011 – fizyk w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu.

3.1 ZATRUDNIENIE W RAMACH ODBYWANYCH STAŻY NAUKOWYCH

- wrzesień 2012 - marzec 2014, 19-miesięczny staż podoktorski na Wydziale Fizyki Uniwersytetu w Johannesburgu (Republika Południowej Afryki) – stypendium naukowe,
- styczeń 2017 - grudzień 2018, dwuletni staż podoktorski na Wydziale Matematyki i Fizyki Uniwersytetu Karola w Pradze (Republika Czeska) – zatrudnienie w ramach pełnego etatu,
- styczeń 2019 - grudzień 2019, roczny staż podoktorski w Instytucie Fizyki Czeskiej Akademii Nauk w Pradze – zatrudnienie w ramach pełnego etatu.

**Kopie dokumentów potwierdzające przyznane stypendia/zatrudnienie lub granty w zagranicznych jednostkach naukowych zostały zawarte na końcu załącznika 3 (punkt 7).*

4 OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY Z DNIA 20 LIPCA 2018 ROKU – PRAWO O SZKOLNICTWIE WYŻSZYM I NAUCE (Dz. U. 2020.0.85)

4.1 TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

"Charakterystyka stanu podstawowego wybranych silnie skorelowanych związków 4f-elektronowych ze szczególnym uwzględnieniem aspektów transportu elektronowego i cieplnego"

4.2 CHRONOLOGICZNY SPIS PUBLIKACJI STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ POSTĘPOWANIA HABILITACYJNEGO (AUTORZY, TYTUŁ PUBLIKACJI, TOM I ROK WYDANIA, NAZWA CZASOPISMA, IMPACT FACTOR ZGODNY Z ROKIEM PUBLIKACJI)

- [H1] M. Falkowski*, A. Kowalczyk,
"Thermopower of $Ce_{1-x}La_xCu_4Al$ intermetallic compounds",
Intermetallics 20 (2012) 173-175 [IF: 1.857].
- [H2] M. Falkowski*, A. Kowalczyk,
"Thermal conductivity of $Ce_{1-x}La_xCu_4Al$ alloys",
Journal of Applied Physics 111 (2012) 093725 [IF: 2.210].
- [H3] M. Falkowski, A.M. Strydom*,
"Crystalline field effect and magnetic ordering in the heavy fermion Kondo lattice $Ce_6Pd_{12}In_5$ ",
Journal of Alloys and Compounds 613 (2014) 204-212 [IF: 2.999].
- [H4] M. Falkowski*, A.M. Strydom,
"Cooperative magnetic behaviour in the new valence fluctuating compound Ce_2Rh_3Ge ",
Journal of Physics: Condensed Matter 27 (2015) 395601 [IF: 2.209].
- [H5] M. Falkowski*,
"Thermal and electron transport properties of $Ce_2Ni_3Ge_5$ and Ce_3NiGe_2 : Example of Kondo behavior in the presence of the crystalline field effect",
Journal of Alloys and Compounds 689 (2016) 1059-1067 [IF: 3.014].
- [H6] M. Falkowski*, D. Krychowski, A.M. Strydom,
"Detailed investigation of thermal and electron transport properties in strongly correlated compound $Ce_6Pd_{12}In_5$ and its nonmagnetic analog $La_6Pd_{12}In_5$ ",
Journal of Applied Physics 120 (2016) 195106 [IF: 2.101].
- [H7] M. Falkowski*, A.M. Strydom,
"A new ternary magnetically ordered heavy fermion compound Pr_2Rh_3Ge : magnetic, electronic and thermodynamic properties",
Journal of Physics: Condensed Matter 29 (2017) 395601 [IF: 2.649].
- [H8] M. Falkowski*, A. Kowalczyk,
"Thermal and electron transport studies on the valence fluctuating compound $YbNiAl_4$ ",
Journal of Applied Physics 123 (2018) 175106 [IF: 2.328].
- [H9] M. Falkowski*, L. Horák,
"Revisiting the physical properties of $Ce_2Ru_3Ga_9$: Intermediate valence, or Kondo lattice system?",
Journal of Alloys and Compounds 773 (2019) 462-469 [IF: 4.175].

Sumaryczny impact factor publikacji z cyklu [H1-H9] wynosi 23.542, symbol (*) przy nazwisku oznacza autora korespondencyjnego.

5 OPIS CELU NAUKOWEGO BADAŃ BĘDĄCYCH PODSTAWĄ TEMATYKI HABILITACYJNEJ WW. PUBLIKACJI WRAZ Z OMÓWIENIEM ICH EWENTUALNEGO WYKORZYSTANIA

5.1 WPROWADZENIE

Dynamiczny rozwój tematyki dotyczącej układów $4f$ -elektronowych, tj. związków chemicznych opartych na pierwiastkach metali z grupy ziem rzadkich, tzw. lantanowców, został zapoczątkowany w drugiej połowie XX wieku i stanowi istotną gałąź w dziedzinie fizyki ciała stałego. Z szerokiego grona związków z ziemiami rzadkimi na szczególną uwagę zasługują wybrane związki na bazie ceru i iterbu, gdzie w przypadku tych metali elektrony f nie są silnie zlokalizowane, jak również

nie są dobrze ekranowane od wpływów zewnętrznych przez elektrony przewodnictwa. W konsekwencji elektrony f w związkach z Ce i Yb wykazują duży stopień hybrydyzacji z elektronami s , p i d tworzącymi pasmo przewodnictwa, której wynikiem jest częściowa lub całkowita delokalizacja elektronów z powłoki $4f$. Takie silne oddziaływania momentów magnetycznych elektronów z powłoki $4f$ z elektronami walencyjnymi, czyli tzw. efekty wielociałowe (*ang. many-body effects*) często prowadzą do istotnych zmian własności fizycznych danego układu. Wiąże się to z odkryciem wielu ważnych i ciekawych zjawisk kooperatywnych takich jak np. uporządkowanie magnetyczne, fluktuacje spinów, stan ciężkofermionowy, efekt Kondo/sieć Kondo, czy mieszana walencyjność. Stąd też w literaturze fachowej takie układy są określane mianem związków z silnymi korelacjami elektronowymi a występujące w nich osobliwości stanu podstawowego jonów Ce^{3+} o całkowitym wypadkowym momencie $J = 5/2$ oraz Yb^{3+} ($J = 7/2$), mają kluczowe znaczenie w kontekście badań na gruncie teoretycznym jak również eksperymentalnym. W tym miejscu należy dobitnie podkreślić fakt, że w świetle prowadzonych już od kilku dekad intensywnych prac badawczych nad układami z silnymi korelacjami elektronowymi z rodziny lantanowców jak i aktynowców (głównie na bazie uranu) udało się z powodzeniem zinterpretować mechanizmy fizyczne prowadzące do wyżej wymienionych zjawisk. Zaproponowany szereg modeli teoretycznych zarówno tych wyjaśniających ogólną ideę jak np. (i) koncepcja diagramu Doniacha w ujęciu jednowymiarowej sieci Andersona [1], (ii) jednodomieszkowy model Kondo, czy (iii) model sieci Kondo [2], jak i tych modeli za pomocą których z dobrym przybliżeniem można opisać, w szczególności w ujęciu numerycznym, dane doświadczalne związane z określonymi zjawiskami fizycznymi, stanowią istotne podwaliny współczesnej fizyki magnetyzmu.

Jednak nie tylko z punktu widzenia badań podstawowych związki $4f$ -elektronowe wydają się być atrakcyjnym przedmiotem badań. Aspekty aplikacyjne stały się również areną poszukiwań i dociekań wielu naukowców. Jednym z większych osiągnięć w tej dziedzinie było odkrycie m.in. (i) zdolności do absorpcji wodoru i tym samym możliwości jego magazynowania w ogniach wodorowych, (ii) zastosowania takich pierwiastków jak samar czy neodym do produkcji magnesów trwałych, oraz (iii) znaczących wartości efektu magnetokalorycznego zaobserwowanych w związkach międzymetalicznych na bazie niektórych ziem rzadkich i metali przejściowych, tworzących tzw. fazy Lavesa RT_2 (gdzie R – lantanowiec, $T = Al, Co, Ni$) [3]. Dalszy postęp w kierunku rozwijania możliwości praktycznego wykorzystania związków $4f$ -elektronowych wiąże się ze wzrostem zainteresowania nowymi materiałami termoelektrycznymi, w powiązaniu z możliwym wykorzystaniem ich jako elektroniczne chłodziarki lub generatory prądu. Ta wspólna gałąź fizyki i inżynierii rozwija się obecnie w bardzo szybkim tempie a dotychczasowe badania dostarczają coraz to więcej nowych i perspektywicznych rezultatów. Wystarczy wspomnieć, że wpisując do bazy Web of Science lub Scopus hasło "thermoelectric properties of $4f$ -electron compounds" można znaleźć już sporo publikacji na ten temat, które powstały na przełomie dwóch ostatnich dekad. Tak wyraźnie obserwowane w ostatnim czasie rosnące zainteresowanie własnościami termoelektrycznymi układów na bazie ziem rzadkich oraz prowadzone intensywne poszukiwania związków mogących wykazywać obiecujące charakterystyki termoelektryczne jest w dużej mierze podyktowane rosnącym zapotrzebowaniem na termoelektryki bardziej wydajne od tych obecnie stosowanych. Kluczowy punkt stanowi to, że materiały termoelektryczne reprezentują technologię, która może bezpośrednio przekształcać utraconą energię cieplną na energię elektryczną w przyjazny dla środowiska sposób, co w dzisiejszych czasach jest bardzo pożądanym i poszukiwanym rozwiązaniem. Nie bez znaczenia są również takie zalety jak ich duży stopień niezawodności, bezgłośność pracy, czy możliwość wykorzystania efektu lokalnego podgrzewania lub chłodzenia.

Sposób w jaki przyjęło się określać jakość (przydatność) danego materiału termoelektrycznego wiąże się z wyznaczeniem tzw. współczynnika dobroci ZT (*ang. figure of merit*), który jest wielkością bezwymiarową i łączy w sobie siłę termoelektryczną S , opór elektryczny ρ oraz przewodnictwo cieplne κ , które dzieli się na składową elektronową κ_{el} oraz sieciową κ_{ph} , poprzez następujące wyrażenie: $ZT = S^2 T / [\rho(\kappa_{el} + \kappa_{ph})]$. Zasadniczo trudność w osiągnięciu dobrej wydajności termoelektrycznej polega na potrzebie minimalizacji przewodności cieplnej materiałów, przy jednoczesnym zwiększeniu ich współczynnika mocy S^2/ρ . Dlatego szczegółowa wiedza na temat przewodności elektrycznej jak i cieplnej dostarcza ważnych wskazówek dotyczących poprawy

wydajności termoelektrycznej, aczkolwiek udział i wpływ silnych korelacji elektronowych nie jest zazwyczaj w tym przypadku rozważany. W odniesieniu do własności termoelektrycznych związków na bazie ziem rzadkich, szczególnie z niestabilną powłoką $4f$ -elektronową zagadnienie dotyczące oddziaływań momentów magnetycznych elektronów $4f$ z elektronami walencyjnymi wydaje się tutaj stanowić bardzo ważną kwestię. I tak, w tym miejscu warto przytoczyć fakt, że w kontekście układów cerowych najbardziej obiecujące charakterystyki termoelektryczne stwierdzono na przykładzie dwóch silnie skorelowanych związków CePd_3 i CeIn_3 [4], gdzie pierwszy został sklasyfikowany jako układ z mieszaną wartościowością, a drugi jako układ ciężkofermionowy. Właśnie z punktu widzenia występowania silnych oddziaływań momentów magnetycznych elektronów z powłoki $4f$ z elektronami przewodnictwa i wynikającą z tego modyfikacją struktury elektronowej w pobliżu powierzchni Fermiego, szczególnie interesująco wygląda perspektywa dalszych badań nad własnościami termoelektrycznymi związków na bazie Ce i Yb, ale także również innych ziem rzadkich. Dodatkowym bodźcem w pracach na rozwoju tematyki poświęconej zjawiskom transportu elektronowego i cieplnego w silnie skorelowanych układach $4f$ -elektronowych stanowi ponadto fakt, iż procesy kinetyczne zachodzące w sile termoelektrycznej oraz przewodnictwie cieplnym wydają się być chyba najmniej zrozumiałymi do tej pory zarówno z punktu widzenia teorii, jak eksperymentu.

5.2 CEL NAUKOWY WRAZ Z UZASADNIENIEM WYBORU PRAC STANOWIĄCYCH OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE

Materiał przedstawiony w Autoreferacie stanowi podsumowanie moich najważniejszych badań naukowych, które prowadziłem od momentu uzyskania stopnia doktora i skupia się przede wszystkim na tematyce związków cerowych (ale nie tylko). Wybór tej tematyki wynika z wciąż jeszcze istniejącej potrzeby kontynuowania poszukiwań nowych faz na bazie ziem rzadkich, jak również z atrakcyjności jakie budzą układy $4f$ -elektronowe w kontekście ich własności termoelektrycznych. W swojej treści niniejsza rozprawa obejmuje rezultaty pracy badawczej, którą wykonywałem w macierzystym Instytucie Fizyki Molekularnej w Poznaniu, jak również w ośrodkach zagranicznych gdzie odbywałem długoterminowe staże podoktorskie i gdzie miałem możliwość bardziej ugruntować swoje doświadczenie i wiedzę w zakresie fizyki związków f -elektronowych.

Nadrzędnym celem jaki sobie postawiłem po obronie pracy doktorskiej było kontynuowanie prac w kierunku dalszego rozwoju tematyki związków opartych na wybranych pierwiastkach ziem rzadkich, w szczególności układów wykazujących silne korelacje elektronowe. Jako główny przedmiot prowadzonych przeze mnie badań i jednocześnie stanowiący moje osiągnięcie w ubieganiu się o stopień naukowy doktora habilitowanego jest cykl dziewięciu monotematycznych publikacji, w których zostały opisane rezultaty moich badań dotyczących:

- ↪ określenia wpływu modyfikacji stanu chemicznego¹ na stan podstawowy ciężkofermionowego związku CeCu_4Al , głównie w kontekście pomiarów siły termoelektrycznej i przewodnictwa cieplnego,
- ↪ zbadania własności fizycznych związków chemicznych stanowiących **nowe fazy** takie jak: $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$, $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$, $\text{Pr}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ i $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$, odnośnie których wiedza na temat ich własności fizycznych była bardzo niepełna,
- ↪ oraz uzyskania poszerzonego obrazu na temat własności fizycznych w silnie skorelowanych związkach: $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$, Ce_3NiGe_2 i YbNiAl_4 przede wszystkim w odniesieniu do ich własności transportu elektronowego i cieplnego.

Właśnie wspomniane badania nad własnościami transportowymi w ujęciu takich zjawisk fizycznych jak opór elektryczny $\rho(T)$, magnetoopór $\rho(B)$, siła termoelektryczna $S(T)$ i przewodnictwo cieplne $\kappa(T)$, oraz uwzględnienie szczególnej roli jaką odgrywają elektrony $4f$ w kształtowaniu się określonych zachowań, tworzą wspólny mianownik i spoiwo łączące tematycznie wyżej wymienioną

¹Przez modyfikację stanu chemicznego w tym przypadku należy rozumieć częściowe zastępowanie jonów Ce jonami La, co skutkuje: (i) wymuszeniem zmiany objętości komórki elementarnej przez tzw. ciśnienie chemiczne, oraz (ii) prowadzi do rozcieńczania magnetycznego jonów Ce z częściowo zapełnioną powłoką $4f$ ¹.

grupę związków oraz stanowią naukowe uzasadnienie dla wyboru publikacji, które włączyłem w moją rozprawę habilitacyjną. Rezultaty prac badawczych zawarte w cyklu publikacji [H1-H9] w głównej mierze sprowadzają się do badań podstawowych odnoszących się do aspektów fizyki z zakresu aktualnej wciąż problematyki związanej z oddziaływaniami pomiędzy silnie skorelowanymi elektronami. Niemniej jednak ufam, że podjęta przeze mnie próba poszerzenia informacji na gruncie badań podstawowych, zwłaszcza tych dotyczących własności termoelektrycznych oraz przewodnictwa cieplnego w wybranych przeze mnie związkach może zaprocentować w przyszłości, patrząc przez pryzmat ewentualnego rozważenia ich kandydatury na materiały termoelektryczne. Pragnę podkreślić, że mój wkład do badań nad własnościami fizycznymi wybranych związków chemicznych zestawionych w pracach [H1-H9] nie miał jedynie na względzie przeprowadzenia kompleksowych pomiarów własności strukturalnych (pomiaru dyfrakcji rentgenowskiej), magnetycznych (podatność magnetyczna $\chi(T)$ i namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego $M(B)$), termodynamicznych (ciepło właściwe $C_p(T)$), czy transportowych ($\rho(T)$, $\rho(B)$, $S(T)$ i $\kappa(T)$) lecz również, a nawet przede wszystkim dokonaniu głębszej analizy i integracji uzyskanych wyników. Poznanie czynników wpływających na przebieg procesów kinetycznych w transporcie elektronowym i cieplnym w układach 4f-elektronowych nierozdzielnie łączy się w sposób przekrojowy z gruntowną wiedzą na temat ich własności strukturalnych, magnetycznych, czy termodynamicznych. Ponadto ważnym celem naukowym stanowiącym merytoryczną składową badań będących podstawą tematyki habilitacyjnej przedstawionej w niniejszej rozprawie jest to, że z grupy badanych przeze mnie związków niektóre z nich można uznać za **nowe fazy**, tzn. dla których własności fizyczne (z wyjątkiem danych krystalograficznych) przedstawione w pracach [H3,H4,H6,H7,H9] są dotychczas pierwszymi doniesieniami w literaturze.

5.3 WYNIKI BADAŃ

• $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_4\text{Al}$ [H1 i H2]

Pierwszą tematyką naukową zaraz po uzyskaniu stopnia doktora w roku 2009, która wzbudziła moje szczególnie zainteresowanie były wówczas bardzo popularne i szeroko dyskutowane w czasopismach specjalistycznych badania odnoszące się do zmian własności fizycznych stanu podstawowego jonów Ce w formie różnorodnych roztworów stałych. Badania te obejmowały wpływ modyfikacji składu chemicznego przeważnie związków dwu i trójskładnikowych (CeM i CeMX , gdzie M oznacza pierwiastek z grupy metali *d*, natomiast X jest pierwiastkiem z grupy metali *p* lub półmetali) poprzez podstawianie lub kolokwialnie mówiąc 'rozcieńczanie' (i) jonów Ce jonami La lub Y: $\text{Ce} \rightarrow \text{La}$, $\text{Ce} \rightarrow \text{Y}$, (ii) jonów z bloku metali *d* np. $\text{Co} \rightarrow \text{Ni}$, $\text{Ni} \rightarrow \text{Cu}$, $\text{Rh} \rightarrow \text{Ru}$, $\text{Pd} \rightarrow \text{Rh}$, $\text{Pt} \rightarrow \text{Au}$, oraz (iii) jonów z bloku metali *p* i półmetali np. $\text{Al} \rightarrow \text{Ga}$, $\text{In} \rightarrow \text{Sn}$, $\text{Si} \rightarrow \text{Ge}$. Tego typu badania miały na celu przede wszystkim pokazanie jak wpływ ciśnienia chemicznego, rozcieńczania magnetycznego oraz domieszkowania elektronami mogą zmieniać własności fizyczne stanu podstawowego jonów Ce w danym układzie.

W odniesieniu do powyższego za przedmiot swoich badań wybrałem dobrze już znany w literaturze ciężkofermionowy związek CeCu_4Al [5, 6, 7] podejmując się zbadania wpływu jaki odgrywa stopniowe izostrukturnalne podstawianie jonów Ce większymi i niemagnetycznymi, ze względu na brak elektronów 4f, jonami La na własności fizyczne układu polikrystalicznych roztworów stałych $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_4\text{Al}$ z $x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ i 1.0 [8, 9, 10, 11] oraz [H1 i H2]. Wyniki badań przedstawione w powyższych pracach dobrze korespondują ze spodziewanym dla podstawiania $\text{Ce} \rightarrow \text{La}$ scenariuszem zachowań badanych przeze mnie własności fizycznych, i jakiego również należałoby oczekiwać w przypadku układu ciężkofermionowego poddanego 'rozcieńczaniu' jonami La.

Pokazane zostało, że struktura heksagonalna typu CaCu_5 , z grupą przestrzenną $P6/mmm$, w której krystalizuje związek CeCu_4Al , jest zachowana dla badanego szeregu roztworów stałych $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_4\text{Al}$, aż do izostrukturnalnego związku LaCu_4Al , z tym że objętość komórki elementarnej rośnie wraz ze wzrostem koncentracji La [8]. Skutkuje to zwiększeniem średniej odległości pomiędzy pozostającymi w sieci krystalicznej jonami magnetycznymi (oczywiście należy zdawać sobie sprawę, że podstawiane atomy rozmieszczone są w próbce losowo) i w rezultacie prowadzi do

osłabienia oddziaływań wymiennych pomiędzy nimi. Ma to swoje odzwierciedlenie w widocznej tendencji do zmniejszania się wartości temperatury Kondo z $T_K = 6$ K w CeCu_4Al do $T_K = 2.5$ K w $\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{Cu}_4\text{Al}$ oraz silniejszego ekranowania efektywnych momentów Kondo na jonach Ce, które pochodzą od zlokalizowanych momentów magnetycznych elektronów $4f$, przechodząc z wartości $\mu_K = 0.345 \mu_B$ w przypadku CeCu_4Al do $\mu_K = 0.096 \mu_B$ w $\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{Cu}_4\text{Al}$ [9]. Taka ewolucja wartości temperatury Kondo, tj. parametru charakteryzującego stopień hybrydyzacji funkcji falowych elektronu obdarzonego lokalnym momentem magnetycznym i elektronu pasmowego jaka została zaobserwowana dla serii związków $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_4\text{Al}$ jest zgodna z założeniami zaproponowanymi w ramach tzw. 'ściśliwego' modelu sieci Kondo (*ang. compressible Kondo lattice model*) dla układów cerowych [12, 13]. Odnosząc się w dalszej części do wynikającej i postępującej wraz ze wzrostem koncentracji La redukcji wartości momentów μ_K na jonach ceru, na których zachodzi wygaszanie momentów magnetycznych pochodzących od elektronów $4f$ w wyniku klasycznego (spinowego) efektu Kondo, to widać głównie na przykładzie zmierzonych przeze mnie temperaturowych charakterystyk oporu elektrycznego i zestawionych w pracy [9] jak silnie skorelowany związek CeCu_4Al ewoluuje z układu, który wykazuje znamiona sieci Kondo do układu Kondo typu domieszkowego w skutek $\text{Ce} \rightarrow \text{La}$. Mianowicie, przyglądając się uważnie temperaturowym zależnościom oporu magnetycznego, tj. oporu pochodzącego od elektronów $4f$, $\rho_{4f}(T)$, w przekroju całej badanej grupy związków można zauważyć dla reżimu niskotemperaturowego stopniowe przechodzenie związku CeCu_4Al , gdzie oddziaływania wymienne typu Kondo w niskich temperaturach pomiędzy jonami ceru mają charakter koherentny (gdyż duża liczba domieszek magnetycznych pozwala tworzyć się swoistego rodzaju podsieci wzajemnie oddziaływujących ze sobą jonów Ce^{3+} i w konsekwencji przestają być one niezależnymi centrami rozpraszania elektronów przewodnictwa) do układu Kondo typu domieszkowego dla wyższych stężeń La, gdzie charakter tych oddziaływań w niskich temperaturach jest wciąż lokalny (niekoherentny) [8, 9].

Wartym odnotowania jest także to, że pomimo zastępowania jonów posiadających trwale momenty magnetyczne jonami z zerowym momentem, nawet dla koncentracji La sięgającej 80%, dalej obserwuje się zlokalizowany charakter elektronów $4f$ na jonach ceru [8]. Analiza odwrotności podatności magnetycznej przy zastosowaniu prawa Curie-Weissa dla obszaru wyższych temperatur w przypadku serii $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_4\text{Al}$ pokazała, że wartość efektywnego momentu magnetycznego, μ_{eff} , na cerze nie ulega większej zmianie w całym zakresie stężeń ($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6$ i 0.8) i ma wartość bliską wartości teoretycznej jak dla swobodnego jonu Ce^{3+} ($2.54 \mu_B/\text{f.u.}$).

Oczywiście mając na uwadze, że sukcesywne zastępowanie jonów Ce jonami La prowadzi do zwiększenia odległości pomiędzy jonami magnetycznymi, to również należy dostrzec fakt, iż w konsekwencji redukuje się liczbę elektronów $4f$ w badanym układzie, obniżając w ten sposób gęstość stanów elektronów $4f$ przy poziomie Fermiego. Wyrazem tego jest chociażby malejąca wartość niskotemperaturowego współczynnika elektronowego ciepła właściwego, tzw. współczynnika Sommerfelda, γ , którego podwyższone wartości obserwowane dla układów ciężkofermionowych wynikają na ogół z silnych oddziaływań elektronów z powłoki $4f$ z elektronami przewodnictwa. Również dla badanej przeze mnie grupy roztworów stałych w oparciu o przeprowadzoną analizę ciepła właściwego dla obszaru niskich temperatur, stosując uproszczony model Debye'a, odnotowano spadek wartości współczynnika Sommerfelda dla podstawiania $\text{Ce} \rightarrow \text{La}$ z $\gamma = 254 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ w CeCu_4Al do $\gamma = 9.2 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ w LaCu_4Al [10]. W tym kontekście także miarodajnym wskaźnikiem dla występowania podwyższonych korelacji elektronowych, bądź ich braku przy poziomie Fermiego jest pomiar temperaturowej zależności siły termoelektrycznej, $S(T)$, która zgodnie z równaniem Motta powinna odzwierciedlać zarówno pochodną energii powierzchni Fermiego jak i prawdopodobieństwo elastycznego rozpraszania nośników ładunków (elektronów lub dziur). I tak, w pracy [H1] pokazane zostało jak dla grupy związków $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_4\text{Al}$, gdzie $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ i 1.0 , $S(T)$ stopniowo przechodzi ewolucję ze stanu w którym układ wykazuje silne korelacje elektronowe ($x = 0.0$) i gdzie dominującym oddziaływaniem jest oddziaływanie kondowskie, dalej poprzez stan częściowego 'rozcieńczania' ($x = 0.2, 0.4, 0.6$), które osłabia oddziaływania wymienne pomiędzy jonami magnetycznymi, aż do całkowitego zastąpienia jonów Ce jonami La ($x = 1.0$) i uzyskania stanu metalu prostego. Analogiczną transformację odzwierciedla przykład temperaturowej zależności oporu elektrycznego dla $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_4\text{Al}$ przedstawiony w pracy [8]. W naszym przypadku obserwowane

malenie wartości współczynnika Seebecka pod wpływem zastępowania ceru lantanem w CeCu_4Al związane jest przede wszystkim z redukcją jonów posiadających trwałe momenty na powłoce $4f$, a co za tym idzie obniżeniem gęstości stanów elektronów f przy poziomie Fermiego. Ten rezultat dobrze koresponduje z wynikami przedstawionymi w pracy [10] w odniesieniu do obserwowanego spadku wartości współczynnika Sommerfelda. Natomiast charakterystyczne, dobrze uformowane maksimum w $S(T)$ dla badanych układów $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_4\text{Al}$ z $x = 0.0, 0.2, 0.4$ i 0.6 , będące konsekwencją współlistnienia oddziaływania Kondo i potencjału pola krystalicznego pochodzącego od jonów Ce^{3+} [14], sukcesywnie maleje w wyniku ekspansji objętości komórki elementarnej i wzrostu odległości pomiędzy jonami Ce, co w następstwie osłabia hybrydyzację momentów $4f$ z elektronami przewodnictwa, a zatem również obniża się wartość T_K .

Na podstawie analizy temperaturowej zależności ciepła magnetycznego, $C_{4f}(T)$, tzn. wkładu pochodzącego od elektronów $4f$, stosując model Schottky'ego dla symetrii heksagonalnej przewidującej rozszczepienie multipletu stanu podstawowego $^2F_{5/2}$ jonów Ce^{3+} na trzy dublety kramersowskie (jeden dublet jako stan podstawowy i dwa dublety wzbudzone powyżej podstawowego o określoną wartość energii Δ_1 i Δ_2) okazało się, że uzyskane w ten sposób wartości parametrów pola krystalicznego są praktycznie niezależne od zawartości La [10]. Zaproponowana w pracy [H1] interpretacja wyników otrzymanych z opisu danych $S(T)$ dla badanej serii $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_4\text{Al}$ w ramach zastosowanej koncepcji przybliżenia dwupasmowego, pierwotnie wywodzącej się z modelu zaproponowanego przez Hirsta [15], również w sposób pośredni pokazała, iż schemat poziomów energetycznych nie ulega zmianie dla podstawiania $\text{Ce} \rightarrow \text{La}$. W związku z powyższym wynioskowano, że zmieniając (w tym przypadku redukując) ilość jonów magnetycznych a tym samym liczbę elektronów $4f$ nie wpływamy na zmianę stopnia degeneracji multipletu $^2F_{5/2}$ jonów Ce^{3+} . Dzieje się tak dlatego, gdyż w przypadku jonów ziem rzadkich określony układ poziomów energetycznych rozszczepionego przez pole krystaliczne multipletu stanu podstawowego nie jest konsekwencją wynikającą z niejednorodności gradientu przestrzennego rozkładu ładunku ligandów ale zależy od symetrii pola elektrostatycznego działającego na jon centralny.

Obok badań nad wpływem efektu pola krystalicznego określone zostały również podstawowe własności transportu cieplnego. Zmierzona równoległe z siłą termoelektryczną temperaturowa zależność przewodnictwa cieplnego, $\kappa(T)$, dostarczyła równie interesujących informacji co pomiar termosilły, przede wszystkim w kontekście jakości badanych próbek. Przewodność cieplna jest na ogół niezwykle wrażliwa na zaburzenia strukturalne i dlatego jest bardzo dobrym wskaźnikiem wszelkich zmian lub niedoskonałości w sieci krystalicznej. Rezultaty pomiarów $\kappa(T)$ zostały pokazane i omówione w pracy [H2]. W przekroju badanej grupy związków widać, że wartości $\kappa(T)$ są niewielkie, wskazując tym samym na znaczny stopień nieporządku strukturalnego (atomowego) wprowadzonego przez 'rozcieńczanie'. Obserwowane zmniejszanie przewodności cieplnej w wyniku podstawiania jednych atomów drugimi w porównaniu ze związkiem macierzystym jest rezultatem zwiększonych wahań masy atomów oraz zmian objętości komórki elementarnej. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na spadek wartości $\kappa(T)$ w badanych roztworach $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_4\text{Al}$, tych które zawierają $4f$ -elektronowe centra magnetyczne jest także spinowy efekt Kondo. Jest to niezmiernie ważna przyczyna (oczywiście po za dobrze znanymi innymi okolicznościami jak np. rozpraszanie elektronów na defektach sieci, granicach ziaren, czy też różnych procesach rozpraszania typu elektron-fonon lub fonon-fonon w zależności od zakresu temperatury) stojąca za redukcją przewodnictwa cieplnego w układach gdzie silne oddziaływania elektronów $4f$ z elektronami pasmowymi odgrywają zasadniczą rolę w kreowaniu własności stanu podstawowego jonów Ce. Dlatego też z punktu widzenia poszukiwań jakościowo dobrych parametrów zapewniających pożądane własności termoelektryczne dla materiałów na bazie ziem rzadkich takich jak Ce czy Yb, uwzględnienie oddziaływań typu Kondo w zjawiskach transportu elektronowego i cieplnego wydaje się być zasadnym.

• $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$ [H3 i H6]

Z bogactwa znanych już silnie skorelowanych związków cerowych, związek $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$ oraz jego niemagnetyczny izostrukuralny analog $\text{La}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$, jest nową fazą międzymetaliczną dla której opis podstawowych własności fizycznych został po raz pierwszy przedstawiony w pracy [H3]. Otrzymane

za pomocą techniki topienia łukowego w formie polikrystalicznej związku $(\text{Ce}, \text{La})_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$ krystalizują w strukturze heksagonalnej, z grupą przestrzenną $P63/mcm$. Rozmieszczenie atomów w komórce elementarnej jest dość złożone ze względu na ich stosunkowo dużą liczbę oraz możliwości istniejących obsadzeń poszczególnych pozycji krystalograficznych [16]. Każda pozycja krystalograficzna w tej strukturze (w sumie jest ich 7) jest zajęta przez konkretny atom. Atomy Ce bądź La zajmują jedną pozycję krystalograficzną lokując się w pozycji Wyckoffa 12k, dwa miejsca zajmuje In, który lokuje się odpowiednio w In(1) 6g i In(2) 4d, natomiast atomy Pd obsadzają cztery dalsze miejsca w komórce elementarnej, a mianowicie Pd(1) 12k, Pd(2) 8h, Pd(3) 2b i Pd(4) 2a.

Wyniki pomiarów $C_p(T)$, $\rho(T)$, $\rho(B)$ oraz $S(T)$ pozwalają sklasyfikować $\text{La}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$ jako metal prosty. $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$ ujawnia natomiast cechy dające podstawy do zaliczenia go do grona układów silnie skorelowanych, gdzie stan podstawowy jonów Ce w tym związku wykazuje znamiona specyfiki układów ciężkofermionowych, i który poniżej temperatury Néela, $T_N = 1.6$ K, przechodzi w stan uporządkowania antyferromagnetycznego. Z badań dotyczących wpływu pola magnetycznego na niskotemperaturową zależność $C_p(T)$ dla $T > T_N$ odnotowano wyraźną czułość ciepła elektronowego na przyłożone pole. Wartość współczynnika elektronowego ciepła właściwego rośnie z wartości $\gamma = 132$ mJ/mol·K² w $B = 0$ T do $\gamma = 220$ mJ/mol·K² w $B = 2$ T, co wskazuje na przyrost termodynamicznej masy efektywnej kwazicząstek fermionowych (elektronów) pod wpływem rosnącego natężenia pola magnetycznego. Dalej, jak pokazano w pracy [H3 i H6] własności transportowe $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$ zdominowane są głównie przez oddziaływanie Kondo w obecności silnego pola krystalicznego, a sam układ wykazuje cechy sieci Kondo. Na przykładzie temperaturowej zależności oporu elektrycznego, $\rho(T)$, zaobserwowano obecność charakterystycznego maksimum w $T_{coh} = 5.3$ K, którego położenie niemal idealnie pokrywa się z oszacowaną wartością temperatury Kondo $T_K = 5.2$ K. Wartość T_K została wyznaczona w oparciu o dane magnetooporu zmierzonego w formie izoterm w funkcji pola magnetycznego, $\rho(B)$, dla kilku stałych temperatur i zdefiniowanego jako $\Delta\rho_{4f}/\rho_{4f} = [\rho_{4f}(B) - \rho_{4f}(0)]/\rho_{4f}(0)$, stosując koncepcję bazującą na założeniach wynikających z modelu Coqblina-Schrieffera dla $J = 1/2$, a wyprowadzonej przez Schlottmanna w oparciu o metodę Bethego [17]. Przy okazji korzystając z powyższej analizy zdołano również ocenić wartość efektywnego momentu Kondo na jonach ceru, który w przypadku $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$ wyniósł $\mu_K = 1.6 \mu_B$. Wartość ta stanowi około 70% wartości odpowiadającej efektywnemu momentowi magnetycznemu Ce^{3+} (tj. $\mu_{eff} = 2.3 \mu_B/\text{Ce}$) wyznaczonej z analizy $\chi^{-1}(T)$ na mocy prawa Curie-Weissa.

Jak już wspomniałem $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$ objawia typowe osobliwości charakteryzujące gęste układy Kondo, gdzie zachowanie $\rho(T)$ jest bardzo podobne do tych obserwowanych w innych cerowych sieciach Kondo. Znamionną jednak cechą tego związku jest jego dwupikowa natura temperaturowej zależności oporu magnetycznego $\rho_{4f}(T)$. W obszarze paramagnetycznym, zwłaszcza w ujęciu półlogarytmicznej skali, $\rho_{4f}(T)$ dobrze uwydatnia dwa logarytmiczne obszary (nisko i wysokotemperaturowy) przedzielone szerokim charakterystycznym pikiem (maksimum), w których to obszarach $\rho_{4f}(T) = \rho_0 - c_K \ln T$. Parametr c_K , zwany współczynnikiem Kondo jest proporcjonalny do $\lambda_n^2 - 1$, gdzie λ_n^2 określa tzw. efektywny stopień degeneracji poziomu 4f. Ta osobliwa cecha w $\rho_{4f}(T)$ obserwowana dla układów cerowych interpretowana jest zgodnie z teorią Cornuta-Coqblina [18] jako wynik rozpraszania Kondo elektronów przewodnictwa na: (i) obsadzonym poziomie podstawowym (obszar niskotemperaturowy) oraz (ii) wzbudzonych i częściowo obsadzonych poziomach krystalicznych rozszczepionego multipletu $^2F_{5/2}$ jonów Ce^{3+} (obszar wysokotemperaturowy). Pozycja niskotemperaturowego maksimum w $T_{max1} \cong T_{coh} = 5.3$ K wiąże się z występowaniem koherencji Kondo, natomiast położenie wysokotemperaturowego maksimum w $T_{max2} = 85$ K odpowiada w przybliżeniu całkowitemu rozszczepieniu termu podstawowego $^2F_{5/2}$. Według koncepcji zaproponowanej przez Cornuta i Coqblina [18] dla związków cerowych o symetrii heksagonalnej, gdzie stan podstawowy Ce^{3+} ($J = 5/2$) jest zdegenerowany w postaci trzech dobrze odseparowanych od siebie dubletów, stosunek wartości parametrów c_K oszacowanych z obszaru nisko i wysokotemperaturowego powinien wynosić 3/35. W sytuacji gdy powyższy stosunek osiąga wartość równą 3/7 (również w odniesieniu do symetrii heksagonalnej), to wówczas model ten przewiduje degenerację poziomu 4f jonu Ce^{3+} ($J = 5/2$) w postaci kwartetu, jako stan podstawowy i jednego wzbudzonego poziomu dubletowego. W artykule [H3] oszacowana wartość stosunku nisko i wysokotemperaturowego współczynnika Kondo, c_K^L/c_K^H dla $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$ wyniosła 3/9, co im-

plikowałoby scenariusz bliższy sytuacji odpowiadającej degeneracji typu kwartet-dublet (3/7) niż trzech dobrze rozdzielonych dubletów (3/35).

Bardziej szczegółowe rezultaty oraz wnioski płynące z kolejnych etapów badań prowadzonych w kierunku wyjaśnienia kwestii dotyczącej schematu poziomów krystalicznych rozszczepionego multipletu $^2F_{5/2}$ w zakresie współistnienia oddziaływań Kondo i wpływu potencjału pola krystalicznego zostały przedstawione w artykule [H6]. Pokazano, że dla wszystkich wyizolowanych wkładów pochodzenia $4f$ -elektronowego tj. dla oporu elektrycznego, siły termoelektrycznej i oporu cieplnego, obecność oraz położenie obu logarytmicznych obszarów (wysoko i niskotemperaturowego) przedzielonych szerokim maksimum dobrze korelują ze sobą. Nie ulega jednak wątpliwości, że jednym z ważniejszych osiągnięć opisywanym w pracy [H6] jest przeprowadzona obszerna analiza własności transportowych wraz z wykonaną symulacją przy użyciu numerycznej metody obliczeniowej opartej na rachunku zaburzeń trzeciego rzędu. O ile zagadnienie dotyczące określenia stosunku c_K^L / c_K^H dla wybranych silnie skorelowanych związków cerowych było tematem wielu publikacji, to jednak pełna analiza uwzględniająca opis danych eksperymentalnych w ramach modelu Cornuta-Coqblina (opór elektryczny) [18] czy Bhattacharjee-Coqblina (opór cieplny) [19] była, co wydaje się dość zdumiewające, niemalże niespotykana [20]. Z przedstawionej w publikacji [H6] analizy składowych $4f$ -elektronowych do oporu elektrycznego oraz cieplnego w obszarze paramagnetycznym stosując wspomniane modele teoretyczne oszacowano wybrane parametry stanu podstawowego multipletu $^2F_{5/2}$ jonów Ce^{3+} (tj. wyznaczając m.in. energie stanu podstawowego E_1 czy, np. energie rozszczepienia multipletu przez pole krystaliczne Δ_{12} i Δ_{13}) w obecności spinowego efektu Kondo i silnego gradientu pola krystalicznego.

Uzyskane w ten sposób wyniki pokazały, że stan podstawowy domieszki Ce^{3+} ($J = 5/2$) znajdującej się w symetrii heksagonalnej ulega pod wpływem pola krystalicznego rozszczepieniu na trzy stany dubletowe, lecz jak stwierdzono pierwszy wzbudzony dublet jest zlokalizowany w bliskim sąsiedztwie stanu podstawowego E_1 . Wartości energii rozszczepienia multipletu $^2F_{5/2}$ dla $Ce_6Pd_{12}In_5$ w kontekście podejścia zaproponowanego przez Cornuta-Coqblina i Bhattacharjee-Coqblina wynoszące odpowiednio $\Delta_{12} = 5.1$ K i 9.1 K oraz $\Delta_{13} = 128.6$ K i 212.8 K zdają się odsłaniać obraz schematu energetycznego adekwatnego raczej do sytuacji $c_K^L / c_K^H = 3/7$, czyli kwartet-dublet, zamiast trzech dobrze odseparowanych dubletów $c_K^L / c_K^H = 3/35$. Co więcej, oszacowana wcześniej w pracy [H3] wartość stosunku c_K^L / c_K^H wynosząca 3/9 w tej sytuacji bardzo dobrze koresponduje z wynikami przeprowadzonej analizy numerycznej.

Ważnym wkładem do problematyki dotyczącej badań i interpretacji zjawiska Kondo w obecności silnego pola krystalicznego w odniesieniu do symetrii heksagonalnej w ujęciu teorii Cornuta-Coqblina stanowią zawarte w artykule [H6] wyniki symulacji zachowań oporu nieporządku spinowego, ρ_s , oporu magnetycznego, ρ_{4f} , oraz liczby obsadzeń $\langle N_i \rangle$ zestawione w funkcji temperatury dla kilku różnych scenariuszy degeneracji multipletu podstawowego $^2F_{5/2}$ na przykładzie $Ce_6Pd_{12}In_5$. I tak, pokazane zostało, że w sytuacji odpowiadającej konfiguracji kwartet-dublet bądź dublet-kwartet $\rho_{4f}(T)$ wykazuje tylko jedno charakterystyczne maksimum. Dwupikowa natura $\rho_{4f}(T)$ ujawnia się natomiast gdy stan podstawowy domieszki Ce^{3+} ($J = 5/2$) rozszczepia się na trzy dublety, z tym że energie rozszczepienia poszczególnych poziomów energetycznych różnią się od siebie w sposób diametralny. Mianowicie, w ramach przeprowadzonej symulacji, używając danych oporu elektrycznego $Ce_6Pd_{12}In_5$ okazało się, że pierwszy wzbudzony dublet lokuje się w pobliżu poziomu podstawowego ($\Delta_{12} = 5.1$ K), natomiast drugi wzbudzony stan dubletowy jest mocno odseparowany względem obu niżej leżących poziomów ($\Delta_{13} = 128.6$ K). Tak duża dysproporcja wartości energii rozszczepienia może nawet na pierwszy rzut oka sugerować, że sposób dystrybucji poziomów krystalicznych odpowiada konfiguracji kwartet-dublet, niemniej jednak są to wciąż trzy stany dubletowe. Jest to zresztą, jak pokazano w pracy [H6], jeden z warunków aby zaobserwować w $\rho_{4f}(T)$ obecność nisko i wysokotemperaturowego maksimum w odniesieniu do symetrii heksagonalnej. Drugim warunkiem wynikającym z przeprowadzonej symulacji jest występowanie właśnie bliskiego sąsiedztwa pomiędzy dwoma poziomami dubletowymi (tj. podstawowym i pierwszym wzbudzonym). Warto zwrócić uwagę, że w przypadku związku $Ce_6Pd_{12}In_5$ wartość Δ_{12} bardzo dobrze odpowiada oszacowanej wartości temperatury Kondo $T_K = 5.2$ K wyznaczonej z analizy krzywych magnetooporowych [H3]. W dalszych etapach procesu symulacji gdzie mierzymy w

kierunku scenariusza odpowiadającego trzech dobrze odseparowanych dubletów dostrzec można, że udział niskotemperaturowego maksimum jest powoli niwelowany, a zależność $\rho_{4f}(T)$ stopniowo przeistacza się w zależność jednopikową, podobnie jak obserwujemy to dla sytuacji dublet-kwartet.

Inną ciekawą formą symulacji pokazanej w pracy [H6] było zestawienie kilku różnych, w zależności od stopnia degeneracji multipletu podstawowego $^2F_{5/2}$, temperaturowych ewolucji parametru $\langle N_i \rangle$ odnoszącego się do liczby obsadzeń poszczególnych poziomów energetycznych w badanym związku. Pokazane zostało, że dla małej wartości rozszczepienia między dubletem stanu podstawowego a pierwszym wzbudzonym dubletem $\Delta_{12} = 5.1$ K, obsadzenie poziomu podstawowego jest w przybliżeniu równe $N_1 \approx 3/4$, podczas gdy dla pierwszego wzbudzonego dubletu $N_2 \approx 1/4$. Dla niskich temperatur ($T \leq 25$ K) drugi wzbudzony dublet $\Delta_{13} = 128.6$ K pozostaje nieobsadzony ($N_3 = 0$).

Efekty silnego wpływu pola krystalicznego są ewidentnie widoczne dla większości charakterystyk fizycznych $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$ przedstawionych w pracach [H3 i H6]. I tak, w związku z powyższym widoczne odstępstwo od prawa Curie-Weissa poniżej 50 K sygnalizuje na przykład pojawiającą się depopulację poziomów pola krystalicznego, co często znamionuje układy silnie skorelowane, gdzie oddziaływania elektronów $4f$ z polem krystalicznym odgrywają znaczącą rolę. Naturalnie, w związkach opartych na cerze rozszczepienie multipletu stanu podstawowego $^2F_{5/2}$ Ce^{3+} wynika nade wszystko z efektów pola krystalicznego. Niemniej jednak w sytuacji gdzie dominującym typem oddziaływań stają się oddziaływania wymienne Rudermana-Kittela-Kasuyi-Yoshidy (RKKY) między jonami $4f$, które odpowiadają za pojawienie się porządku magnetycznego w metalach, to wówczas swój wpływ na stan podstawowy multipletu może mieć także gradient pola magnetycznego powstały w wyniku tychże oddziaływań. W rezultacie w miarę wzrostu temperatury wzbudzone poziomy pola krystalicznego znajdujące się powyżej termu podstawowego, tj. powyżej $T = 0$ K zapełniają się. W przypadku ciepła $C_{4f}(T)$ oraz towarzyszącej jej zmianie entropii magnetycznej $S_{4f}(T)$, uzyskanej przez scałkowanie danych $C_{4f}(T)/T$, obserwujemy wkład pochodzący z uporządkowania magnetycznego w T_N , a także z rozszczepienia multipletu stanu podstawowego Ce^{3+} ($J = 5/2$) w obecności pola krystalicznego. Oszacowana w ten sposób entropia, której fizyczny wymiar wiąże się ze stopniami swobody całkowitego wypadkowego momentu pędu $J = 5/2$, wykazuje powolną tendencję do wzrostu wraz z rosnącą temperaturą w kierunku wartości $R \ln 6 = 14.89$ J/Ce-mol·K dla $J = 5/2$, tj. wartości odpowiadającej sześciokrotnej degeneracji multipletu $^2F_{5/2}$. Dla obszaru niskich temperatur w T_N uwolniona entropia magnetyczna osiąga tylko około 47% wartości $R \ln 2 = 5.76$ J/Ce-mol·K, tj. wartości odnoszącej się do stanu podstawowego dubletu $J = 1/2$. W tej sytuacji można oczekiwać, że część dostępnej entropii elektronów $4f$, która normalnie byłaby zaangażowana w uporządkowanie magnetyczne dalekiego zasięgu jest zużyta na oddziaływanie Kondo, które wpływa na zmniejszanie entropii lokalnego momentu magnetycznego, i co za tym idzie będzie również odgrywać rolę w zmniejszaniu wielkości wzmocnienia entropii w T_N .

Nadmienić jednak trzeba, że oszacowany na podstawie danych $C_{4f}(T)$ schemat rozszczepienia poziomu $4f$ przez pole krystaliczne odpowiada trzem dubletom, gdzie pierwszy stan wzbudzony jest dobrze oddzielony w od stanu podstawowego (~ 130 K), pozostawiając dobrze zdefiniowany dublet magnetyczny stanu podstawowego podatny na uporządkowanie magnetyczne. Obraz ten pozostaje jednak w sporym dysonansie do obrazu schematu poziomów pola krystalicznego uzyskanego z analizy danych oporu magnetycznego oraz oporu cieplnego przedstawionego w pracy [H6]. Za prawdopodobną przyczynę tychże rozbieżności według habilitanta należy uznać absencję oddziaływań typu Kondo w analizie danych $C_{4f}(T)$ tj. w stosowanej formule Schottky'ego, która jedynie bierze pod uwagę wpływ pola krystalicznego na jon Ce^{3+} ($J = 5/2$), w tym przypadku znajdującego się w pozycji o symetrii heksagonalnej. Właśnie bezpośredni brak uwzględnienia procesów czysto kinetycznych odnoszących się do własności transportowych, przede wszystkim rozpraszania elektronów przewodnictwa na zlokalizowanych momentach $4f$ (spinowy efekt Kondo), przy jednoczesnym w kalkulowaniu efektów potencjału elektrostatycznego pochodzącego od przestrzennego rozkładu ładunku ligandów stanowi podłoże kontrastu pomiędzy wynikami z analizy ciepła magnetycznego i oporu. Dlatego też patrząc kompleksowo na rezultaty badań zestawionych w obu pracach [H3 i H6] można dojść do wniosku, że wpływ oddziaływań Kondo w obecności silnego potencjału pola krystalicznego odgrywa jednak fundamentalną rolę w $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$. Wskazują na to w

szczegółności wyniki badań transportu elektronowego i cieplnego w ujęciu takich zjawisk jak opór elektryczny, siła termoelektryczna oraz przewodnictwo cieplne, których szczegółowy opis został przedstawiony w artykule [H6].

W kontekście pomiarów przewodnictwa cieplnego widać, że związek cerowy osiąga niższe wartości w porównaniu do jego izostrukuralnego nie-*f*-elektronowego analogu $\text{La}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$. Mimo faktu, że oba związki krystalizują w tej samej strukturze to mechanizmem mającym istotny wpływ na zredukowaną wartość przewodnictwa cieplnego w $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$ jest dodatkowo rozpraszanie elektronów na zlokalizowanych momentach 4*f*. Z wyznaczonej na podstawie prawa Wiedemanna-Franza temperaturowej zależności zredukowanej liczby Lorentza wyrażonej w postaci $L(T)/L_0$, gdzie L_0 oznacza stałą Lorentza widać, że wartość stosunku $L(T)/L_0$ dla $\text{La}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$ pokazuje tylko niewielkie odchylenie od wartości teoretycznej równej jedności, a zatem przypomina proste zachowanie metaliczne. Zgoła odmiennie sytuacja wygląda dla $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$, gdzie $L(T)/L_0$ odbiega od założeń prawa Wiedemanna-Franza przewidzianych dla zwykłych metali. Przyczyn takiego odstępstwa można doszukiwać się w dodatkowej roli jaką może odgrywać komponent pochodzenia sieciowego (fononowego) do przewodności cieplnej, κ_{ph} , gdyż w przypadku związku cerowego składowa sieciowa dominuje nad składową elektronową, κ_{el} , w całym zakresie temperatury. Jednakże, najbardziej prawdopodobną przyczyną postulowaną w pracy [H6] jest udział podwyższonych korelacji elektronowych i wynikające z zależnego od energii procesu rozpraszanie typu Kondo. Pozostając jeszcze przy wątku dotyczącym przewodnictwa cieplnego $(\text{Ce, La})_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$ chciałbym zwrócić uwagę na jeden istotny szczegół, zwłaszcza w kontekście dążenia do osiągnięcia dobrej wydajności termoelektrycznej polegającej na potrzebie minimalizacji przewodności cieplnej materiałów. Mianowicie, przy założeniu braku różnicy pomiędzy modami poprzecznymi oraz podłużnymi dla fononów, stosując wyrażenie definiujące minimalne sieciowe przewodnictwo cieplne, κ_{phmin} , którego wartości szczególnie w wyższych temperaturach często bywają zbliżone do wartości eksperymentalnych κ_{ph} (dotyczy to głównie układów z dużym nieporządkiem atomowym lub materiałów amorficznych, np. szkiele) zaobserwowano, że dla obu związków rozbieżność pomiędzy danymi eksperymentalnymi $\kappa_{ph}(T)$ a teoretycznym przebiegiem $\kappa_{phmin}(T)$ jest stosunkowo nieduża. Wynik ten wydaje się więc wskazywać na istotną rolę czynników, które mogą rzutować na podwyższoną wartość stopnia nieporządku atomowego, tak jak wspomniane wcześniej duże upakowanie atomów w komórce elementarnej, czy duża liczba możliwych obsadzeń poszczególnych pozycji krystalograficznych.

• $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ i $\text{Pr}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ [H4 i H7]

Kontynuując dalsze poszukiwania nowych związków chemicznych na bazie ziem rzadkich, co jak przypominę było jednym z głównych celów naukowych jakie sobie postawiłem po obronie pracy doktorskiej, podczas studiowania diagramu fazowego dla trójskładnikowych faz Ce-Rh-Ge [21], gdzie autorzy wymieniają 20 różnych związków trójskładnikowych, natknąłem się na stosunkowo nową fazę o stosunku stechiometrycznym 2:3:1. W celu poszerzenia informacji odnośnie jakichkolwiek własności fizycznych związków opartych na pierwiastkach ziem rzadkich o ogólnym wzorze $\text{R}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ (gdzie R oznacza pierwiastek z grupy lantanowców) i przeszukując dostępne źródła literaturowe doszedłem do wniosku, że wiedza na ten temat jest praktycznie znikoma. Jedyne doniesienia w literaturze do których udało mi się dotrzeć sprowadzały się do jednej tylko publikacji zawierającej szczegółowe informacje o własnościach krystalograficznych układu $\text{Y}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$, który krystalizuje w romboedrycznym, uporządkowanym wariancie sześcienniej struktury typu Lavesa MgCu_2 , z grupą przestrzeniową $R\bar{3}m$ [22]. Dodatkowo autorzy zestawili w tabeli wartości parametrów stałych sieciowych dla wąskiej grupy związków $\text{R}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ ($\text{R} = \text{Y, Pr i Er}$) oraz także dla dwóch izostrukuralnych związków z grupy potrójnych krzemków, mianowicie prazeodymu $\text{Pr}_2\text{Rh}_3\text{Si}$ i erbu $\text{Er}_2\text{Rh}_3\text{Si}$, co dało mi pewną sugestię odnośnie możliwości formowania się również takich samych faz na bazie innych pierwiastków metali ziem rzadkich np. Ce bądź Yb. Jednak żadnych informacji w literaturze na temat $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ ($\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Si}$) czy $\text{Yb}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ ($\text{Yb}_2\text{Rh}_3\text{Si}$) nie udało mi się znaleźć. W tym celu podjąłem się zsyntezowania polikrystalicznej fazy $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ oraz jej izostrukuralnego niemagnetycznego (tj. nie-*f*-elektronowego) analogu $\text{Y}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$. Próby zsyntezowania izostrukuralnego związku na bazie La, jak również dodatkowo fazy odnoszącej się do potrójnego krzemku ceru

$\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Si}$ niestety nie zakończyły się w tym przypadku sukcesem, ze względu na problem wielofazowości uzyskanych stopów. Dodam tylko, że zastosowany proces obróbki termicznej w formie długoczasowego wygrzewania tych próbek nie przyniósł pożądanego efektu. Sukcesem natomiast zakończyły się próby otrzymania jednofazowego polikrystalicznego stopu $\text{Pr}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$, który również włączyłem w zakres badań i który został szczegółowo scharakteryzowany.

Przeprowadzone badania z zamiarem określenia podstawowych własności fizycznych dla $(\text{Ce}, \text{Pr})_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ dostarczyły w efekcie bardzo interesujących rezultatów. Okazało się, iż pomimo że obydwa związki krystalizują w tym samym wariancie struktury romboedrycznej typu sześcienniej fazy Lavesa MgCu_2 , z grupą przestrzeni $R\bar{3}m$, różnice promieni atomowych pomiędzy atomami ceru i prazeodymu się niewielkie oraz to, że struktura elektronowa w obu przypadkach różni się tylko jednym elektronem na powłoce $4f$ (tj. $4f^1$ w przypadku Ce^{3+} oraz $4f^2$ w przypadku Pr^{3+}) to ich stany podstawowe w są diametralnie różne. Praca [H4] stanowi obszerny opis własności fizycznych nowej fazy $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ z uwzględnieniem izostrukturalnego niemagnetycznego związku referencyjnego $\text{Y}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$, którego własności fizyczne podobnie jak w przypadku wielu innych niemagnetycznych analogów są typowe jak dla zwykłych metali.

$\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ jest przykładem układu silnie skorelowanego, w którym hybrydyzacja elektronów z pasma walencyjnego z elektronami $4f$ determinuje własności fizyczne tego związku. Charakter $\chi^{-1}(T)$ nie przypomina w swoim szerokim zakresie temperaturowym tj. do 1000 K zachowania odzwierciedlającego prawo Curie-Weissa, z wyjątkiem zakresu niskich temperatur 5-30 K, gdzie oszacowana wartość $\mu_{eff} = 0.4 \mu_B/\text{Ce}$ jest silnie zredukowana w porównaniu do wartości teoretycznej jak dla swobodnego jonu Ce^{3+} . Ponadto wyznaczona wspólnie z μ_{eff} wartość paramagnetycznej temperatury Curie, θ_p , osiąga dodatnią wartość równą 33.2 K, co wskazuje na możliwość występowania dalekozasiegowych oddziaływań magnetycznych w niskich temperaturach. Tymczasem patrząc w sposób całościowy na zachowanie $\chi^{-1}(T)$ widać, że najbardziej reprezentatywną cechą jest obecność szerokiego i dobrze uformowanego minimum w okolicy 450 K. Cecha ta często charakteryzuje układy z fluktuującą walencyjnością wynikającą z niestabilności powłoki $4f$ i obecności silnej hybrydyzacji pomiędzy stanami funkcji falowych elektronów z powłoki $4f$ i pasma walencyjnego. Na tej podstawie wydaje się być zasadnym aby przypuszczać, że wyznaczona z niskotemperaturowego obszaru $\chi^{-1}(T)$ mocno zredukowana tj. ponad 6-krotnie niższa wartość μ_{eff} w stosunku do wartości swobodnego jonu Ce^{3+} jest właśnie konsekwencją występowania mieszanej wartościowości na jonach ceru $\text{Ce}^{3+/4+}$. W celu bardziej wnikliwego zrozumienia natury i zachowania $\chi^{-1}(T)$ dla $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ wykonana została szczegółowa analiza w szerokim zakresie temperatury pomiędzy 10-1000 K stosując koncept modelu fluktuacji międzykonfiguracyjnych [23], który w przypadku związków cerowych rozważa niestabilność (fluktuacje) walencyjności pomiędzy dwoma stanami: magnetycznym Ce^{3+} (konfiguracja $4f^1$) i niemagnetycznym Ce^{4+} (konfiguracja $4f^0$) w funkcji temperatury. Wynik jaki uzyskano wskazał na istnienie silnej hybrydyzacji i związanego z tym efektu przekrywania się funkcji falowych elektronów przewodnictwa i elektronów $4f$ w niemal całym zakresie temperatury. Obliczone wartości μ_{eff} dla $T = 10$ K ($\mu_{eff} = 0.52 \mu_B/\text{Ce}$), 450 K ($\mu_{eff} = 0.72 \mu_B/\text{Ce}$) i 1000 K ($\mu_{eff} = 0.89 \mu_B/\text{Ce}$) były wciąż silnie zredukowane względem wartości $2.54 \mu_B/\text{Ce}$ odpowiadającej pełnej lokalizacji jonu Ce^{3+} i zgodnej z nią konfiguracji $4f^1$ wskazując tym samym, że nawet w zakresie temperatur do 1000 K silnie zhybrydyzowany stan powłoki $4f$ na jonach ceru jest zbliżony do konfiguracji $4f^0$. Oprócz tego bazując na wykonanej analizie danych $\chi^{-1}(T)$ w ramach zastosowanego modelu interkonfiguracyjnego i wykorzystując rozwiązanie modelu Coqblina-Schreiffiera [24], zaproponowanego przez Rajana [25] dla układów cerowych, z późniejszymi modyfikacjami [26, 27], oszacowane zostały wartości parametrów $T_{coh} \simeq 300$ K i $T_K \simeq 95$ K. Inaczej niż jest to przewidziane dla gęstych układów Kondo, wartość temperatury Kondo w przypadku związków z mieszaną wartościowością osiąga znacznie wyższe wartości, podobnie jak obserwuje się to w przypadku $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$. Jest to rezultat mieszania się stanów $4f$ -elektronowych zlokalizowanych magnetycznych domieszek Ce^{3+} ze zdelokalizowanymi stanami elektronów pochodzącymi z morza Fermiego, w następstwie czego stan podstawowy domieszki jest niemagnetyczny. Dlatego też sporym zaskoczeniem był fakt odnotowania obecności w $T = 4$ K anomalii w danych eksperymentalnych $\chi^{-1}(T)$, $C_p(T)$, $\rho(T)$ oraz $S(T)$ wskazującej na pojawienie się w niskiej temperaturze dodatkowych oddziaływań natury magnetycznej. Przebieg krzywych

namagnesowania w funkcji przyłożonego pola magnetycznego, $M(B)$, dla $T \leq 4$ K ujawnia gwałtowny wzrost w niskim zakresie pól wraz z tendencją do nasycenia w kierunku wyższych wartości pól. Tego typu zachowanie niskotemperaturowych izoterm $M(B)$, wraz z zaobserwowanym w $T = 2$ K zjawiskiem wąskiej histerezy magnetycznej dla $B < 0.2$ T, a także w powiązaniu z dodatnią wartością parametru θ_p mogłoby stanowić podstawę aby przypuszczać, że nasz związek faktycznie wykazuje współistniejący magnetyzm o charakterze uporządkowania ferromagnetycznego wraz ze stanem mieszanej wartościowości.

Warto w tym miejscu nadmienić, że znalezienie nowego układu, który jednocześnie wiązałby występowanie zjawiska magnetyzmu indukowanego poprzez oddziaływania wymienne typu RKKY, i który zarazem wykazywałby cechy układów z mieszaną wartościowością stanowiłoby wyjątkowy i bardzo rzadko spotykany przykład wśród związków na bazie ceru. Unikalność tego typu koegzystencji jest podyktowana tym, iż magnetyzm związków $4f$ -elektronowych, który odznacza się niewielką siłą hybrydyzacji i dobrą lokalizacją elektronów $4f$ domieszki magnetycznej w połączeniu ze zjawiskiem mieszanej wartościowości dla której silna hybrydyzacja pasmowa i łącząca się z nią fluktuacja (niestabilność) walencyjności z punktu widzenia energetycznego byłaby sytuacją bardzo trudną do osiągnięcia, gdyż oba stany są przeciwstawne i niemalże wykluczające się. Pomimo znalezienia cech znamionujących występowanie porządku magnetycznego o charakterze ferromagnetycznym w $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ to zaklasyfikowanie tego związku do tej bardzo wąskiej i wyjątkowej rodziny związków cerowych z mieszaną wartościowością i współistniejącym magnetyzmem wydaje się jednak być wątpliwe w tym przypadku. Kontrowersyjność budzi fakt występowania bardzo małego skoku ciepła właściwego w 4 K, co według habilitanta może nie dawać rzeczywistych podstaw aby sądzić, że obserwowany porządek magnetyczny jest wyłącznie kreowany poprzez oddziaływania RKKY pomiędzy jonami Ce^{3+} . Kolejnym argumentem przemawiającym za tym, że występowanie uporządkowania magnetycznego w $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ nie jest jego cechą własną może być oszacowana z analizy danych $\chi(T)$ niska zawartość domieszek magnetycznych plasująca się w okolicy $\sim 10\%$. W związku z tym w zaistniałej sytuacji odległości pomiędzy jonami Ce^{3+} wydają się być spore, co w konsekwencji utrudniałoby czy wręcz nawet wykluczałoby indukowanie porządku magnetycznego poprzez oddziaływania wymienne typu RKKY. Z wykonanych eksperymentów mających na celu określenie składu chemicznego oraz homogeniczności badanych próbek, przy wykorzystaniu techniki dyfrakcji rentgenowskiej oraz mikroanalizatora rentgenowskiego współpracującego ze skaningowym mikroskopem skaningowym, za pomocą którego dla każdej próbki zarejestrowano średni skład chemiczny warstwy wierzchniej dla dwustu przypadkowo wybranych obszarów nie stwierdzono aby $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ jak i również pozostałe dwa stopy tj. $(\text{Y}, \text{Pr})_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ mogły być zainfekowane obcymi fazami w stopniu przekraczającym 2-3% ich objętości. Niemniej jednak w pracy [H4] habilitant sugeruje, iż obserwowane własności ferromagnetyczne w $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ nie mogą raczej pochodzić od mediowanych poprzez elektrony oddziaływań wymiennych typu RKKY, a jedynie przykładowo od obecności śladowej ilości wytrąceń pasożytniczej fazy binarnej Ce-Ge porządkującej się ferromagnetycznie w pobliżu 4 K. Koncepcja wytrąceń obcej fazy okazała się być w tym wypadku słusznym przypuszczeniem, gdyż gwoili ścisłości i wyjaśnienia trzeba w tym miejscu zauważyć, że istnieją również doniesienia powstałe wkrótce po opublikowaniu artykułu [H4], w których autorzy nie stwierdzają explicite obecności oddziaływań magnetycznych jako cechy własnej tego materiału, a jedynie wiążą ten fakt z wytrąceniami faz Ce_5RhGe_2 [28] oraz $\text{Ce}_4\text{Rh}_4\text{Ge}_3$ [29]. Dlatego też w związku z tym wydaje się, że kwestia dotycząca koegzystencji uporządkowania magnetycznego i mieszanej wartościowości w $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ stanowi otwarty problem do wyjaśnienia którego potrzebny byłby związek w formie monokryształu o wysokim stopniu uporządkowania krystalicznego oraz czystości.

Przyglądając się innym danym eksperymentalnym np. ciepłu właściwemu oraz zachowaniu się entropii magnetycznej, $S_{4f}(T)$, dość nieoczekiwanym było również odnotowanie pewnych charakterystycznych cech oraz tendencji w tych wielkościach fizycznych mogących sugerować na wpływ pola krystalicznego w $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$. Najbardziej jednak interesującym było odkrycie w przypadku pomiaru $\rho(T)$ obecności płytkiego minimum zlokalizowanego w $T = 10$ K, które wraz z obniżaniem temperatury przechodzi w logarytmiczny wzrost dobrze wyeksponowany w temperaturowej zależności $\rho_{4f}(T)$. Widoczna logarytmiczna zależność ρ_{4f} zachowuje się adekwatnie do zachowania

przypisywanego niekoherentnemu rozpraszaniu Kondo, tj. zgodnie z formułą $\rho_{4f}(T) = \rho_0 - c_K \ln T$. Ta specyficzna cecha w połączeniu z zachowaniem magnetooporu, $\rho(B)$, którego ujemne wartości i kształt krzywych w obszarze pomiędzy 4.2-12 K, przypominają tendencje na ogół spotykaną w układach typu Kondo domieszkowego. Koniecznym jednak wydaje się tutaj uwypuklenie jednej zasadniczej kwestii, mianowicie zarówno postulowany w pracy [H4] efekt Kondo jak i efekt pola krystalicznego są zjawiskami stricte związanymi z obecnością trójwartościowych jonów ceru. Dlatego też odnosząc się do powyższej kwestii, według habilitanta prawdopodobną przyczyną stanowiącą o możliwości występowania obu wspomnianych zjawisk jest przypuszczalnie obecność niewielkiej ilości magnetycznych domieszek jonów Ce^{3+} , których udział oszacowano na $\sim 10\%$. Powyżej charakterystycznego minimum opór wykazuje metaliczny charakter przewodnictwa elektrycznego, aż do temperatury pokojowej, natomiast w obszarze temperatur 15-35 K $\rho(T)$ daje się opisać w kategoriach zachowań cieczy Fermiego zgodnie z zależnością: $\rho(T) = \rho_0 + \rho_{el-el} T^2$. Opierając się na oszacowanych niskotemperaturowych wartościach współczynników pochodzenia elektronowego w odniesieniu do oporu elektrycznego, ρ_{el-el} , oraz ciepła właściwego, γ , wyznaczona wielkość stosunku Kadowakiego-Woodsa, ρ_{el-el}/γ , dla $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ dobrze korespondowała z wielkością teoretyczną przewidzianą dla układów cerowych, jak również na diagramie odzwierciedlającym tzw. skalowanie Kadowakiego-Woodsa plasując nasz związek w gronie układów cerowych z mieszaną wartościowością. Ponadto pokazana w pracy [H4] próba oszacowania relacji pomiędzy podatnością magnetyczną i ciepłem właściwym (dla obszaru niskich temperatur) w ujęciu tzw. współczynnika Wilsona, $R_W = \gamma/\chi$, dostarczyła dodatkowych informacji odnoszących się do kwestii oddziaływań międzyelektronowych w gazie elektronów swobodnych, pokazując przy okazji dobrą współzależność z wynikami analiz danych $C_p(T)$ i $\rho(T)$, odzwierciedlając zachowanie przewidziane dla słabo oddziałującej cieczy Fermiego.

Jak już wspomniałem wcześniej własności fizyczne $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ wydają się wręcz biegunowo różnić od tych jakie zbadałem w przypadku jego izostrukturnego odpowiednika na bazie prazeodymu. Artykuł [H7] zawiera opis własności fizycznych związku $\text{Pr}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$, poczynawszy od badań krystalograficznych poprzez badania własności magnetycznych, termodynamicznych, transportowych a kończąc na własnościach termoelektrycznych i cieplnych. Przedstawione w powyższej publikacji zestawienie uzyskanych rezultatów badań miało głównie na celu nakreślenie po raz pierwszy tła charakterystyki stanu podstawowego jonów Pr^{3+} o całkowitym wypadkowym momencie $J = 4$ w nowej fazie jaką stanowi $\text{Pr}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$.

Analizując i interpretując wyniki pomiarów magnetometrycznych okazało się, że w przeważającym obszarze temperaturowym $\chi^{-1}(T)$ spełnia prawo Curie-Weissa z momentem magnetycznym bliskim wartości przewidywanej dla elektronów $4f^2$ w związkach prazeodymu (tj. $3.58 \mu_B/\text{f.u.}$) z niewielką dodatnią wartością stałej Weissa $\theta_p = 3$ K. Dopiero w niskich temperaturach zależność $\chi^{-1}(T)$ wykazuje niewielkie odstępstwo od zachowania odpowiadającego prawu Curie-Weissa, co według habilitanta wiąże się z efektami pola krystalicznego oraz dalej z obniżaniem temperatury pojawiającym się uporządkowaniem magnetycznym. Z zależności $\chi(T)$ dla procesów FC i ZFC w polu magnetycznym o indukcji $B = 10$ mT wynika, że w temperaturze 8.5 K związek ten wykazuje przejście do stanu uporządkowania magnetycznego. Duże różnice pomiędzy namagnesowaniem procesów FC i ZFC oraz inne charakterystyczne symptomy widoczne np. w krzywych namagnesowania, $M(B)$, takie jak: wyraźna tendencja do nasycenia wraz z rosnącym natężeniem pola magnetycznego oraz tworząca się pętla histerezy magnetycznej wespół z dobrze obserwowaną remanencją w $T = 2$ K pozwalają przypuszczać, iż $\text{Pr}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ porządkuje się w sposób ferromagnetyczny poniżej $T_C = 8.5$ K. Formowanie się uporządkowania magnetycznego o charakterze oddziaływań ferromagnetycznych w badanym związku znaleziono także w danych eksperymentalnych $C_p(T)$ i $\rho(T)$. Charakterystyczna anomalia typu λ w $C_p(T)$ jest podatna na działanie zewnętrznego pola magnetycznego wykazując ogólną tendencję do przesuwania się w kierunku wyższych temperatur, co jest cechą ferromagnetyków. Wyjątek stanowi pewna niestabilność obserwowana w zakresie niskich pól tj. dla $B < 1$ T, gdzie położenie centrum piku subtelnie przemieszcza się w przeciwnym kierunku, ujawniając tym samym cechę zwykle przypisywaną oddziaływaniom typu antyferromagnetycznego. Chcąc się odnieść do zaistniałej sytuacji, habilitant na podstawie danych literaturowych traktujących o podobnym zagadnieniu [30] wysunął w pracy [H7] hipotezę, iż za prawdopodobną

przyczyną niestabilności magnetycznej może stać tzw. kwadrupolowe (orbitalne) uporządkowanie antyferromagnetyczne spinów $4f^2$, potencjalnie możliwe w tym przypadku dla wąskiego zakresu niskich pól magnetycznych, sugerując tym samym istnienie kwadrupolowych stopni swobody na jonach Pr^{3+} . Niemniej jednak na chwilę obecną jest to jedynie przypuszczenie, a pełna weryfikacja tego problemu może być dokonana jedynie na próbce monokrystalicznej i przy użyciu m.in. badań neutronograficznych, które niewątpliwie rzuciłyby więcej światła na strukturę magnetyczną tego układu.

Współczynnik Sommerfelda, $\gamma = 315 \text{ mJ/Pr-mol-K}^2$, jest znacznie powiększony w stosunku do zwykłych metali, co mogłoby warunkować obecność silnych korelacji elektronowych w tym związku, a co za tym idzie silnej hybrydyzacji elektronów $4f^2$ z elektronami przewodnictwa prowadzącej do formowania się stanu ciężkofermionowego. Rezultaty badań zaprezentowane w pracy [H7] nie wskazują jednak na taki scenariusz. Również dodatkowo nasuwające się na myśl skojarzenie w odniesieniu do $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$, jakoby w $\text{Pr}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ także mogłoby występować zjawisko mieszanej wartościowości zostało odrzucone ze względu na wcześniej opisany m.in. liniowy charakter $\chi^{-1}(T)$, a także zbyt dużą wartość parametru γ , która w przypadku związku prazeodymowego wykracza poza przyjęte wartości dla układów z mieszaną wartościowością. Kluczowym natomiast wydaje się fakt, że $\text{Pr}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ nie należy oprócz tego do rodziny sieci Kondo z ciężkofermionowym stanem podstawowym. Świadczą o tym: (i) typowo metaliczny charakter przewodnictwa elektrycznego, (ii) brak logarytmicznej zależności w $\rho_{4f}(T)$, (iii) dodatnia i mała wartość parametru θ_p , świadcząca raczej o braku występowania silnych oddziaływań elektronowych o charakterze antyferromagnetycznym, oraz (iv) niezmnieszona wartość entropii magnetycznej spinów $4f^2$ w cieple właściwym, której wartość w T_C jest bardzo bliska wartości $R\ln 2$ odnoszącej się do stanu podstawowego magnetycznego dubletu $J = 1/2$. Na niezredukowaną wartość $S_{4f}(T)$ według habilitanta wpływa brak oddziaływań Kondo w ujęciu klasycznego antyferromagnetycznego rozpraszania elektronów przewodnictwa na zlokalizowanych momentach $4f^2$, w rezultacie czego wypadkowy moment magnetyczny na jonach prazeodymu byłby skompensowany. Naturalnie, wszystkie wymienione argumenty mogłyby już stanowić solidną podstawę aby odrzucić istnienie silnej hybrydyzacji, w tym także spinowego efektu Kondo koegzystującego bardzo często z zachowaniem ciężkofermionowym obserwowanym dla wybranych silnie skorelowanych związków cerowych. Jednakże w przypadku $\text{Pr}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ chyba najlepszy przykład może stanowić wynik pomiaru siły termoelektrycznej, zdający się rozstrzygać ewentualne wątpliwości co do kwestii występowania silnych korelacji elektronowych w tym związku.

Porównując ze sobą temperaturowe zależności termosily, $S(T)$, związków $(\text{Ce}, \text{Pr})_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ można dostrzec na pierwszy rzut oka dość zbliżone typy zachowań. W obu przypadkach w wyższych temperaturach $S(T)$ wykazuje prawie liniową zależność, co może świadczyć o dominującej roli wkładu dyfuzyjnego do siły termoelektrycznej związanego z dyfuzją nośników pod wpływem przyłożonego gradientu temperatury, będąc tym samym w zgodności z metalicznym zachowaniem się $\rho(T)$. W niższych temperaturach siła termoelektryczna ujawnia natomiast pewne anomalne zachowanie przypisane wpływom pochodzącym od efektów pola krystalicznego oraz korelacji magnetycznych. Współczynnik Seebecka dla tych faz jest dodatni, co może wskazywać na dominującą rolę dziur w transporcie ładunku oraz ciepła. Tym co diametralnie różni oba związki jest wielkość współczynnika Seebecka, która w przypadku układu prazeodymowego jest o rząd wielkości mniejsza w porównaniu do $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$. Największą wartość $S(T)$ jaką osiąga związek $\text{Pr}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ jest niespełna $2.5 \mu\text{V/K}$ w temperaturze pokojowej, co też dobrze koresponduje z metalicznym typem przewodnictwa obserwowanym w $\rho(T)$ w wysokich temperaturach. Aczkolwiek tak niska wartość współczynnika Seebecka jest adekwatna raczej do tych spotykanych w słabo oddziaływujących metalach prostych, tj. bez wzmocnionych oddziaływań typu elektron-elektron. Tymczasem jedną z najbardziej charakterystycznych cech ciężkofermionowych układów f -elektronowych z silnymi korelacjami elektronowymi, które odznaczają się dużą wartością współczynnika Sommerfelda i wykazują znamiona identyfikujące gęste układy Kondo jest właśnie duża wartość współczynnika Seebecka, osiągająca wartości rzędu nawet kilkudziesięciu $\mu\text{V/K}$. Jako że pomiar siły termoelektrycznej stanowi subtelne narzędzie w badaniach struktury elektronowej w pobliżu poziomu Fermiego oraz pozwala w sposób zarówno jakościowy jak i ilościowy ocenić wkład korelacji elek-

tronowych, zwłaszcza w zakresie niskich temperatur, to patrząc przez pryzmat bardzo małych wartości $S(T)$ osiąganych przez $\text{Pr}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ trudno jest zaklasyfikować ten związek do grupy układów silnie skorelowanych. Z tego względu w artykule [H7] wysunięto hipotezę, że skoro za podwyższoną wartość parametru γ nie odpowiadają silne korelacje elektronowe to przyczyna może leżeć po stronie oddziaływań kwadrupolowych, tzw. kwadrupolowego efektu Kondo. W literaturze można doszukać się kilku interesujących przykładów związków na bazie prazeodymu dla których współczynnik Sommerfelda osiąga wartości znacznie przewyższające limit przewidziany dla zwykłych metali, przy jednoczesnym braku oznak obecności spinowego efektu Kondo, lecz z dominującą rolą oddziaływań kwadrupolowych w ujęciu wspomnianego kwadrupolowego efektu Kondo. Punktem odniesienia w postawionej przez habilitanta hipotezie stanowiły wyniki badań dobrze znanego w literaturze międzymetalicznego związku PrInAg_2 [31, 32]. Układ ten należy do grupy niemagnetycznych związków ciężkofermionowych [33] bez oznak spinowego efektu Kondo, którego współczynnik γ osiąga ogromną wręcz wartość równą $\sim 6.5 \text{ J/Pr-mol-K}^2$, ale wartości $S(T)$ jakie osiąga ten związek są bardzo małe. W temperaturze pokojowej współczynnik Seebecka dla PrInAg_2 wynosi zaledwie $3.2 \mu\text{V/K}$ [34]. Za ten stan rzeczy jak podają autorzy w pracach [31, 32] odpowiada wspomniany kwadrupolowy efekt Kondo, wynikający z oddziaływań elektrycznych kwadrupolowych momentów $4f^2$ niekramersowskiego i niemagnetycznego stanu dubletowego jonów Pr^{3+} znajdujących się w otoczeniu potencjału pola krystalicznego z ładunkami elektronów swobodnych z pasma przewodnictwa. Jakkolwiek $\text{Pr}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ i PrInAg_2 odznaczają się dość zbliżonymi cechami jeśli chodzi o duże wartości współczynników γ oraz zadziwiająco niskie wartości termosiły to jednak tym co różni oba związki jest fakt, że $\text{Pr}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ jest układem porządkującym się magnetycznie, więc tym samym z magnetycznym kramersowskim dubletem stanu podstawowego powstałym w wyniku rozszczepionego przez pole krystaliczne multipletu $^3H_4 \text{ Pr}^{3+}$. W związku z tym za najbardziej prawdopodobną przyczynę formowania się stanu ciężkofermionowego w $\text{Pr}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ habilitant uznał mechanizm związany z dynamicznymi oddziaływaniami pola krystalicznego (*ang. dynamic low-lying crystal-field fluctuations*), w tym kontekście rozumianych jako nisko poziomowych fluktuacji/wzbudzeń elektronów pomiędzy stanem podstawowym a sąsiednim, nisko wzbudzonym poziomem krystalicznym. Mechanizm ten opiera się na teorii, która została zaproponowana głównie dla związków prazeodymowych przez White'a i Fulde'go [35] i dalej rozwinięta w kontekście elektronowego ciepła właściwego przez Fulde i Jansena [36].

Aby uzyskać wstępny obraz schematu rozszczepienia multipletu podstawowego 3H_4 dla jonów Pr^{3+} w pracy [H7] wykonałem analizę i interpretację danych ciepła magnetycznego, $C_{4f}(T)$, stosując wielopoziomowy model Schottky'ego. W przeprowadzonej analizie uwzględniona została romboedryczna symetria przestrzennego rozkładu ładunku ligandów, w której znajdują jony Pr^{3+} . W rezultacie uzyskano poprawny opis danych eksperymentalnych w niemal całym zakresie paramagnetycznym, łącznie z obszarem niskotemperaturowym w pobliżu T_C . Dodatkowo, aby umożliwić kompletny opis anomalii Schottky'ego wraz z wysokotemperaturowym 'ogonem' a także uwzględniając obszar poniżej tej anomalii, tj. aż do T_C , do standardowej formuły Schottky'ego włączyłem fakultatywnie również wkład pochodzenia elektronowego oraz człon związany z fluktuacjami magnetycznymi spinów w okolicy temperatury uporządkowania magnetycznego. Najlepsze dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów rozbudowanej w ten sposób formuły Schottky'ego do danych doświadczalnych dało wynik odpowiadający sytuacji adekwatnej blisko wzbudzonego poziomu krystalicznego o stopniu degeneracji równym 1 (singlet), który jest odseparowany względem magnetycznego dubletowego stanu podstawowego jedynie o wartość $\Delta_{12} \approx 9 \text{ K}$. Rezultat ten pozwala jedynie tylko przypuszczać, że zaproponowana hipoteza nisko poziomowych wzbudzeń elektronów pomiędzy stanem podstawowym a sąsiednim, nisko wzbudzonym poziomem krystalicznym w otoczeniu oddziaływującego potencjału pola krystalicznego faktycznie mogłaby stanowić wyjaśnienie dla podwyższonej wartości współczynnika Sommerfelda. Naturalnie eksperyment niesprężystego rozpraszania neutronów byłby wymagany w celu pełnej weryfikacji tej kwestii. Z drugiej jednak strony wzięwszy pod uwagę to, że publikacja [H7] jest aktualnie jedyną do tej pory pracą w której dokonano próby określenia podstawowej charakterystyki własności fizycznych fazy $\text{Pr}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$, koniecznym wydaje się poszerzenie spektrum wiedzy na ten temat, zwłaszcza w aspekcie badań mogących rzucić więcej światła na przyczyny wzrostu masy efektywnej elektronów i ciężkofermionowych cech jakie ten

związek wykazuje. W tym przypadku nieodzownym wydają się eksperymenty ukierunkowane na badania topologii powierzchni Fermiego przy użyciu efektu de Haasa-van Alphen lub Shubnikova-de Haasa. Alternatywnie lokalna spektroskopia tunelowa ze skaningowym mikroskopem tunelowym (STM) może również dostarczyć cennych informacji.

• **Ce₂Ni₃Ge₅ i Ce₃NiGe₂ [H5]**

Inspiracją dla pracy [H5] były inne publikacje naukowe poświęcone obu związkom chemicznym zawierające szeroko rozumiane podstawowe charakterystyki własności fizycznych, natomiast brakowało danych doświadczalnych odnoszących się bezpośrednio do pomiarów oraz interpretacji siły termoelektrycznej i przewodnictwa cieplnego. Fakt ten skłonił mnie do intensyfikacji działań właśnie w kierunku określenia obu tych wciąż nieznanych jeszcze ważnych charakterystyk. Podjęte przeze mnie i zawarte w pracy [H5] badania zjawisk transportu elektronowego i cieplnego w związkach Ce₂Ni₃Ge₅ i Ce₃NiGe₂, w tym także ich niemagnetycznych izostrukturnalnych analogów opartych na lantanie La₂Ni₃Ge₅ i La₃NiGe₂, miały głównie charakter uzupełniający i dotyczyły problematyki związanej z efektem Kondo w otoczeniu oddziaływań silnego pola krystalicznego. Trzeba również podkreślić, że przedstawione w wymienionym artykule rezultaty pomiarów siły termoelektrycznej i przewodnictwa cieplnego (Ce, La)₂Ni₃Ge₅ i (Ce, La)₃NiGe₂ są pierwszymi doniesieniami na temat tych wielkości fizycznych w literaturze dla tych związków. Dodatkowo zaprezentowałem wyniki pomiarów oporu elektrycznego oraz przeprowadziłem szczegółową dyskusję dotyczącą wpływu pola magnetycznego na zachowanie $\rho(T)$ i roli jaką może ono odgrywać na stan podstawowy jonów Ce³⁺ ($J = 5/2$) będących pod wpływem oddziaływań Kondo i potencjału pola krystalicznego.

Chociaż Ce₂Ni₃Ge₅ jak i Ce₃NiGe₂ należą do grupy związków cerowych odznaczających się silnym wpływem pola krystalicznego na stan podstawowy jonów Ce³⁺ i gdzie oddziaływanie typu Kondo jest oddziaływaniem dominującym to jednak wydaje się, że związek Ce₂Ni₃Ge₅ przejawia cechy bardziej typowe dla uporządkowanych magnetycznie sieci Kondo. W zgodzie z doniesieniami literaturowymi potwierdzone zostało przez habilitanta, że oba układy wykazują po dwie blisko leżące względem siebie anomalie związane z oddziaływaniami magnetycznymi. Dla Ce₂Ni₃Ge₅ zaobserwowane zostały dwie anomalie w $T_N = 5$ K i $T_{N1} = 4.3$ K, których pochodzenie wiąże się z występowaniem oddziaływań wymiennych o charakterze antyferromagnetycznym. Warto nadmienić, że w zakresie temperatur milikelwinowych pod wpływem przyłożonego ciśnienia zewnętrznego związek Ce₂Ni₃Ge₅ jest w stanie również wykazać przejście do stanu nadprzewodnictwa [37]. W przypadku Ce₃NiGe₂ odnotowano obecność także dwóch anomalii w $T_N = 6.2$ K i $T_{N1} = 5.2$ K, z tym, że natura oddziaływań wymiennych prowadzących do występowania porządku magnetycznego nie jest w pełni jasna. Otóż przejście z fazy paramagnetycznej do stanu uporządkowania magnetycznego zostało scharakteryzowane jako typu antyferromagnetycznego, to jednak efekt przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego ujawnia tendencję na ogół odpowiadającą dynamice spinów porządkujących się w sposób ferromagnetyczny [38]. Znamienne rolę może stanowić tutaj fakt, że w Ce₃NiGe₂ atomy ceru zajmują trzy nierównowagowe pozycje krystalograficzne, co z kolei implikuje możliwość istnienia trzech różnych temperatur Kondo i tym samym może rzutować na inne wartości całek wymiany oddziaływań funkcji falowych elektronów 4f z innymi elektronami w ich otoczeniu. Na podstawie wyników pomiarów i analizy danych $\chi^{-1}(T)$ przy zastosowaniu prawa Curie-Weissa, które habilitant również przedstawia w publikacji [H5] i które to rezultaty są tożsame z wcześniejszymi doniesieniami [38] można stwierdzić, że momenty magnetyczne na jonach ceru wydają się być zlokalizowane, o czym świadczy zbliżona do przewidzianej teoretycznie dla trójwartościowych jonów ceru oszacowana wartość momentu efektywnego. Wyniki te w zestawieniu z charakterystyką oporu elektrycznego oraz magnetooporu zarejestrowanego w formie krzywych w funkcji pola magnetycznego zdają się wskazywać, że Ce₃NiGe₂ przynależy do grupy gęstych układów Kondo [38]. Niemniej jednak według habilitanta jednoznacznie sklasyfikowanie tego związku jako typowa sieć Kondo nie wydaje się w tym przypadku być oczywistym. Wspomniane trzy nierównowagowe położenia atomów ceru mogą nie w pełni odpowiadać założeniom modelu sieci Kondo. Chodzi tu przede wszystkim o możliwość nierównomiernego rozłożenia efektu hybrydyzacji, biorąc pod uwagę fakt, że funkcje faloze elektronów 4f mają w porównaniu z funkcjami falowymi elektronów *s*, *p* i *d* bardzo niewielkie promienie. Innymi słowy zachwianiu ulec może

stopień efektywności rozpraszania elektronów przewodnictwa na momentach $4f$, gdyż będzie on różny dla każdej z trzech nierównowagowych pozycji ceru w komórce elementarnej.

Jak zostało pokazane w pracach [38] i [H5] wraz z obniżaniem temperatury zależność $\rho(T)$ w związku Ce_3NiGe_2 wykazuje metaliczne zachowanie, bez charakterystycznego maksimum ujawniając natomiast głębokie minimum w temperaturze około 30 K z logarytmicznym wzrostem, przechodząc dalej w gwałtowny spadek związany z formowaniem się uporządkowania magnetycznego. Z drugiej jednak strony opór magnetyczny Ce_3NiGe_2 ujawnia dwa obszary temperaturowe w których $\rho_{4f}(T)$ zmienia się w sposób logarytmiczny, co z kolei jest wyróżnikiem gęstych układów Kondo, lecz jak wspomniałem nie zaobserwowano obecności wyraźnie uformowanego wysokotemperaturowego maksimum przedzielającego oba obszary. W związku z tym pojawia się wątpliwość czy rzeczywiście związek ten można zestawić w jednym szeregu z innymi typowymi sieciami Kondo. Wątpliwość tą potęguje także osobliwy charakter temperaturowej zależności współczynnika Seebecka, który został pokazany i omówiony przez habilitanta w artykule [H5]. Mianowicie, $S(T)$ w Ce_3NiGe_2 nie odzwierciedla cech spotykanych w ciężkofermionowych cerowych sieciach Kondo, tj. ujawniając obecności charakterystycznych ekstermów w formie minimum i maksimum, zmieniając także znak jak ma to miejsce w przypadku $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$, czy też innych znanych cerowych sieciach Kondo np. CeCu_2Si_2 [39], CeRu_2Ge_2 [40], CePdGa [41]. Swoim zachowaniem przypomina raczej układy z mieszaną wartościowością takie jak CeNi_4In czy CeNi_4Ga [42], ale nade wszystko odzwierciedla zachowanie obserwowane dla czystego niklu [43]. W związku z powyższym w pracy [H5] pokusiłem się o wysunięcie dość śmiało, lecz jednak wartej szczegółowego sprawdzenia hipotezy, iż niektóre atomy ceru w Ce_3NiGe_2 mogą występować w stanie pośredniej wartościowości $\text{Ce}^{3+/4+}$. Z aktualnego stanu wiedzy habilitanta obecnie w innym ośrodku naukowym, tj. na Uniwersytecie w Johannesburgu trwają prace badawcze mające na celu wyjaśnienia tej intrygującej kwestii.

Z drugiej strony w przeciwieństwie do Ce_3NiGe_2 związek $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$ wykazuje bardziej złożoną zależność $S(T)$, ujawniając cechy na ogół charakteryzujące silnie skorelowane układy typu sieci Kondo, w których oddziaływanie kondowskie współistnieje wraz z silnym wpływem pola krystalicznego. Obserwowana charakterystyka temperaturowej zależności współczynnika Seebecka dla $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$ dobrze odpowiada założeniom modelu Bhattacharjee-Coqblina [14]. Obecność szerokiego wysokotemperaturowego maksimum w $S(T)$ jest tutaj interpretowana w obrębie współistniejących korelacji pomiędzy oddziaływaniami Kondo oraz potencjałem pola krystalicznego, gdzie pozycja maksimum zasadniczo zależy od rozszczepienia termu podstawowego $^2F_{5/2}$ jonów Ce^{3+} . Pojawiające się natomiast niskotemperaturowe minimum, gdzie w przypadku $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$ siła termoelektryczna zmienia także znak i przyjmuje wartości ujemne jest w ramach wyżej wspomnianego modelu [14] rozumiane jako rezultat rozpraszania Kondo na poziomie podstawowym multipletu Ce^{3+} ($J = 5/2$), a położenie minimum w przybliżeniu powinno odpowiadać wartości T_K . Dalej, chcąc dokonać zestawienia i porównania temperaturowych charakterystyk składowych oporu magnetycznego z wkładem pochodzącym od elektronów $4f$ do siły termoelektrycznej dla obu związków cerowych wyznaczyłem w oparciu o regułę Nordheima-Gortera część magnetyczną współczynnika Seebecka, $S_{4f}(T)$. Oszacowane w ten sposób składowe $4f$ -elektronowe do siły termoelektrycznej zarówno w $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$ jak i Ce_3NiGe_2 wykazały obecność dwóch logarytmicznych zboczy w niskich i wysokich temperaturach, których położenie odpowiada przedziałom temperaturowym w których $\rho_{4f}(T)$ zmienia się także w sposób logarytmiczny. Analogicznie jak w przypadku oporu tak również w odniesieniu do siły termoelektrycznej tego typu zachowanie jest interpretowane w kontekście rozpraszania Kondo elektronów przewodnictwa na poziomie podstawowym oraz w wyższych temperaturach jako oddziaływanie typu Kondo elektronów przewodnictwa ze spinami $4f$ zajmującymi kolejne wzbudzone stany rozszczepionego przez pole krystaliczne multipletu $^2F_{5/2}$.

Pokazany ponadto w pracy [H5] wpływ pola magnetycznego o indukcji 9 T na zachowanie termosyły dał w obu związkach zasadniczo różne efekty. Okazało się, że siła termoelektryczna związku $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$ nie jest podatna na przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne z wyjątkiem obszaru niskich temperatur, gdzie układ porządkuje się magnetycznie powodując zanik anomalii w T_N . Wyraźny wpływ pola magnetycznego zaobserwowano natomiast dla Ce_3NiGe_2 , gdzie ogólny charakter zachowania się $S(T)$ można przypisać dominującej roli Ni. W niniejszym aspekcie, odnosząc się do wcześniejszych badań dotyczących obliczeń struktury elektronowej [38]

można zauważyć, że całkowita gęstość stanów w pobliżu poziomu Fermiego jest stosunkowo wysoka i której główny wkład pochodzi od stanów Ce 4*f* i 5*d* będących w silnej hybrydyzacji ze stanami Ni 3*d*. Efekt wzmocnionego nakładania się pasma 4*f* ze pasmem 3*d* niklu oraz metaliczny charakter przewodnictwa tego związku mogą w tym przypadku świadczyć o częściowo zdelokalizowanym charakterze elektronów 4*f* i ich wędrownej naturze.

W publikacji [H5] zbadałem także efekt pola magnetycznego na temperaturową zależność $\rho_{4f}(T)$ dla Ce₂Ni₃Ge₅ oraz Ce₃NiGe₂, chcąc przede wszystkim ocenić wpływ rosnącego natężenia pola magnetycznego na anomalie w niskich temperaturach. Niemniej jednak, pomiary które wykonałem były przeprowadzone dla całego przedziału temperaturowego oporu elektrycznego tzn. pomiędzy 1.9-300 K w zakresie pól magnetycznych 0-9 T, tak aby również zbadać wpływ pola magnetycznego na nisko i wysokotemperaturowe obszary w których $\rho_{4f}(T) \propto -\ln T$. Rezultaty, które uzyskałem dla obu związków wykazały praktycznie zaniedbywalny wpływ pola magnetycznego na wysokotemperaturową część $\rho_{4f}(T)$. Zarówno logarytmiczny wzrost oporu widoczny po stronie wyższych temperatur jak również charakterystyczne szerokie maksimum (w tej sytuacji dotyczy to Ce₂Ni₃Ge₅) nie ulegają zmianom na skutek zastosowanego pola magnetycznym do wartości $B = 9$ T. Modyfikacji ulega natomiast niskotemperaturowa część $\rho_{4f}(T)$, gdzie wyraźnie zaobserwowano zmianę nachylenia zależności logarytmicznej wraz ze wzrostem pola magnetycznego. Tendencja ta jest dobrze widoczna zwłaszcza w przypadku związku Ce₂Ni₃Ge₅, dla którego oszacowana wartość stosunku nisko i wysokotemperaturowego współczynnika Kondo, c_K^L / c_K^H ewoluuje z wartości 0.48 dla $B = 0$ T do 0.23 dla $B = 9$ T. Obserwowane zmniejszanie się wartości stosunku c_K^L / c_K^H wraz z rosnącym natężeniem pola magnetycznego wskazuje, że zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego może skutecznie wpływać na uzyskanie lepszego oddzielenia poziomów multipletu podstawowego rozszczepionego w polu krystalicznym.

Dalszą część pracy [H5] uzupełniają wyniki pomiarów i analizy przewodnictwa cieplnego obu związków cerowych wraz z ich izostrukturnymi lantanowymi analogami. Podobnie jak w innych związkach na bazie ceru, w których rozpraszanie typu Kondo istotnie wpływa na redukcję $\kappa(T)$ w porównaniu z ich lantanowymi odpowiednikami, tak i w przypadku Ce₂Ni₃Ge₅ oraz Ce₃NiGe₂ całkowite zmierzone przewodnictwo cieplne okazało się być mniejsze od La₂Ni₃Ge₅ i La₃NiGe₂. Porównując $\kappa(T)$ obu związków cerowych można dostrzec dwie rzucające się w oczy różnice pomiędzy nimi. Pierwszą z nich jest niemal dwukrotnie większa wartość przewodnictwa cieplnego w temperaturze pokojowej dla związku Ce₂Ni₃Ge₅ (7.75 W/Km) w stosunku do Ce₃NiGe₂ (3.65 W/Km). Drugą natomiast jest pojawiające się wraz ze wzrostem temperatury maksimum w 34 K widoczne dla Ce₂Ni₃Ge₅, którego obecność sygnalizuje, iż średnia droga swobodna fononów jest porównywalna z odległościami międzyatomowymi. Brak niskotemperaturowego pików w Ce₃NiGe₂ autor w tym przypadku łączy z potencjalnie wysokim nieporządkiem strukturalnym spowodowanym głównie poprzez nierównowagowe położenia atomów ceru w sieci krystalicznej, jak również z procesami rozpraszania kwazicząstek (elektronów i fononów) na defektach struktury krystalicznej. Patrząc przez pryzmat upakowania atomów w komórce elementarnej widać, że oszacowana wartość liczby atomów na jednostkę objętości dla struktury ortorombowej w której obydwie związki krystalizują jest zdecydowanie większa w przypadku Ce₂Ni₃Ge₅ ($5.78 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$) niż w Ce₃NiGe₂ ($3.85 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$). Wszakże istotny wpływ jaki stanowi nieporządek krystalograficzny w Ce₃NiGe₂ zdaje się odgrywać kluczową rolę w aspekcie zwiększonego udziału procesów rozpraszania elektronów na niedoskonałościach sieci krystalicznej skutkując dużymi wartościami oporu resztkowego, a małymi wartościami przewodnictwa cieplnego. W konsekwencji średnia droga swobodna elektronów jest znacznie krótsza, co często wiąże się ze słabym sprzężeniem elektronów z fononami. Jak pokazano w pracy [H5] w obszarze niskich temperatur składowa sieciowa przewodnictwa cieplnego, $\kappa_{ph}(T)$, góruje nad wkładem elektronowym, $\kappa_{el}(T)$, wyznaczonym przy pomocy prawa Wiedemanna-Franza, wskazując na dominującą rolę fononów w transporcie ciepła w Ce₂Ni₃Ge₅ i Ce₃NiGe₂. Właśnie w zakresie niskich temperatur fonony są zazwyczaj bardzo efektywnie rozpraszane na defektach sieciowych, w szczególności na granicach ziaren. W zamyśle autorowi chodzi tu głównie o polikrystaliczną formę obu zsyntezowanych faz i związaną z tym istotność obecności granic ziaren. Generalnie natomiast na przewodnictwo cieplne związane z siecią krystaliczną składa się kilka procesów, takich jak wspomniane rozpraszanie fononów na granicach

ziaren, rozpraszania fononów przez izotopowe fluktuacje mas atomów – defekty punktowe (tzw. rozpraszanie Rayleigha), rozpraszanie fononów na elektronach, czy w końcu wysokotemperaturowe procesy przerzutu (Umklapp). Aby rzucić więcej światła na kwestię dotyczącą poszczególnych procesów rozpraszania fononów w obu badanych związkach cerowych przeprowadziłem na ten temat w artykule [H5] obszerną dyskusję wraz z poprzedzającą ją analizą sieciowego przewodnictwa cieplnego stosując podejście zaproponowane przez Callawaya, którego koncepcja osadzona jest w ramach przybliżenia Debya dla spektrum fononowego [44, 45]. Trzeba w tym miejscu nadmienić, że dla związku $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$ zastosowana standardowa formuła modelu Callawaya dała poprawny opis danych $\kappa_{ph}(T)$ niemal w całym badanym zakresie temperatury. W przypadku natomiast Ce_3NiGe_2 racjonalny opis $\kappa_{ph}(T)$ był możliwy po uwzględnieniu dodatkowego przyczynku do formuły Callawaya, tzw. członu bipolaronowego [46] związanego z rozpraszaniem bipolaronowym spowodowanym efektami nakładania się pasma przewodnictwa z innymi pasmami elektronowymi. Jest to efekt natury stricte elektronowej, niemniej jednak w konsekwencji może on skutkować dodatkowym udziałem w sieciowej przewodności cieplnej z powodu dyfuzji bipolarnej. Zjawisko tego typu jest raczej charakterystyczne dla układów wykazujących zachowanie metaliczne lub półmetaliczne, a włączenie członu związanego z rozpraszaniem bipolaronowym w kontekście Ce_3NiGe_2 według autora wydaje się być uzasadnione biorąc pod uwagę rozszerzoną naturę pasma $4f$ i silną hybrydyzację między stanami $\text{Ce } 4f$ i $5d$ ze stanami $\text{Ni } 3d$. Wyznaczone w oparciu o model Callawaya parametry odnoszące się do różnych procesów rozpraszania fononów dla obu badanych związków cerowych autor zestawiał w tabeli w pracy [H5]. Również w niniejszej publikacji starałem się zwrócić uwagę czytelnika na możliwość występowania efektu 'grzechoczących atomów' (*ang. rattling atoms*) czyli luźno związanych z siecią krystaliczną pojedynczych atomów. Zjawisko to charakteryzuje układy, w których średnia droga fononów jest bardzo krótka właśnie ze względu na rozpraszanie na atomach nie będących sztywno związanych z siecią krystaliczną. Taki scenariusz został wstępnie zaproponowany głównie w odniesieniu do związku Ce_3NiGe_2 , co mogłoby silnie rzutować na pogarszającą się efektywność sieciowego przewodnictwa cieplnego, a także na jego niskie wartości. Aby jednak zweryfikować słuszność wysuniętej hipotezy zarówno w przypadku Ce_3NiGe_2 jak i $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$ koniecznym wydaje się przeprowadzenie szczegółowej analizy obliczeniowej struktury fononowej, za pomocą której jest się w stanie wychwycić lokalne i względnie niezależne drgania luźno związanych atomów.

• YbNiAl_4 [H8]

W publikacji [H8] kluczowym zadaniem było zestawienie i pokazanie istotnych charakterystyk transportowych międzymetalicznego związku YbNiAl_4 w ujęciu takich zjawisk jak siła termoelektryczna, przewodnictwo cieplne, magnetoopór oraz opór elektryczny na tle innych wcześniej zbadanych własności fizycznych. Związek ten został sklasyfikowany jako układ z mieszaną wartościowością na jonach $\text{Yb}^{3+/2+}$, a podstawowa charakterystyka własności magnetycznych, elektronowych i termodynamicznych, w których habilitant również brał udział została zawarta we wcześniejszej pracy [47]. Występowanie zjawiska mieszanej wartościowości w przypadku YbNiAl_4 jest bardzo ciekawym odkryciem zważywszy, że jego izostrukturny odpowiednik na bazie ceru CeNiAl_4 jest układem ciężkofermionowym wykazującym cechy sieci Kondo [48]. Oba związki krystalizują w strukturze ortorombowej typu YNiAl_4 , z grupą przestrzenną $Cmcm$, gdzie atomy ziemi rzadkiej zajmują jedną unikalną pozycję krystalograficzną w komórce elementarnej [49], ale stopień oddziaływań elektronów przewodnictwa z elektronami $4f$ w obu przypadkach jest odmienny, co odzwierciedlają m.in. różne oszacowane wartości temperatur Kondo.

W kontekście związku CeNiAl_4 chciałbym w tym miejscu nadmienić, że miałem także swój udział w pracach nad tym układem, a mój wysiłek skupiał się przede wszystkim na badaniach dotyczących własności termoelektrycznych oraz transportu cieplnego, które były prowadzone w Zakładzie Stopów Magnetycznych Instytutu Fizyki Molekularnej PAN. Ponadto uczestniczyłem w pracach Zespołu pod kierownictwem dra hab. Andrzeja Kowalczyka, w których prowadziłem badania dotyczące (podobnie jak w przypadku wcześniej opisanej serii $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_4\text{Al}$) określenia wpływu modyfikacji stanu chemicznego jaki odgrywa stopniowe izostrukturnalne podstawianie jonów

Ce jonami La na własności fizyczne układu polikrystalicznych roztworów stałych $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{NiAl}_4$, czego rezultatem okazała się seria opublikowanych artykułów poświęconych temu zagadnieniu.

Wracając do YbNiAl_4 , to zaprezentowane w pracy [H8] wyniki badań własności transportu elektronowego i cieplnego dobrze wpisują się w schemat zachowań obserwowanych dla innych znanych układów iterbowych wykazujących znamiona mieszanej wartościowości. Myślą przewodnią, która motywowała mnie do podjęcia tychże właśnie badań było przede wszystkim pogłębienie dotychczasowego stanu wiedzy na temat własności fizycznych YbNiAl_4 . Próby skonfrontowania wcześniejszych wyników dotyczących temperaturowych zależności $\chi(T)$, $C_p(T)$ i $\rho(T)$ [47] z nowymi wynikami odnoszącymi się do zachowań siły termoelektrycznej, magnetooporu oraz przewodnictwa cieplnego w dużej mierze uzupełniły obraz własności stanu podstawowego tego związku, dostarczając cennych informacji na temat charakterystyki transportu elektronowego i cieplnego.

Temperaturowa zależność oporu elektrycznego, $\rho(T)$, wraz z danymi magnetooporu zmierzonego w funkcji pola magnetycznego, $\rho(B)$, dobrze uwydatniły metaliczny charakter przewodnictwa elektrycznego do 300 K. Wraz ze wzrostem temperatury opór wykazuje typowo metaliczną progresję wraz z wyraźnym w niskich temperaturach zachowaniem przewidzianym dla cieczy Fermiego, tzn. $\rho(T) \propto \rho_{el-el} T^2$. Również zależności polowe magnetooporu zmierzone w zakresie temperatur 2-280 K w formie krzywych izotermicznych wykazują dodatni i paraboliczny charakter w funkcji rosnącego pola magnetycznego zmieniając się w sposób wykładniczy: $\rho(B) \propto B^{3/2}$. Tego typu tendencja obserwowana jest często w przypadku zwykłych układów metalicznych w stanie paramagnetycznym, gdzie dominującym typem oddziaływań są głównie oddziaływania pomiędzy swobodnymi elektronami, a dodatni znak magnetooporu może sugerować współistnienie silnego oddziaływania typu spin-orbita. W związku z powyższym można przypuszczać, że elektrony z powłoki 4f w YbNiAl_4 są słabo zlokalizowane i wykazują charakter wędrowny biorąc tym samym udział w przewodnictwie elektronowym. Z drugiej jednak strony siła termoelektryczna, zmierzona równolegle z oporem elektrycznym oraz przewodnictwem cieplnym nie odzwierciedlała typowej charakterystyki jaką zwykle obserwuje się w przypadku metali prostych. Wyjątek stanowi obszar niskich temperatur (poniżej 10 K), gdzie współczynnik Seebecka dąży do zera w sposób liniowy wraz z obniżaniem temperatury, dobrze korespondując z kwadratową zależnością $\rho(T)$ wpisującą się w charakter zachowania cieczy Fermiego. Chodzi przede wszystkim o stosunkowo duże wartości $S(T)$ jakie ten związek osiąga w całym zmierzonym zakresie temperatury, ale także o pewne charakterystyczne cechy widoczne w zachowaniu termosily odbiegające od typowych metali. I tak, w przypadku zwykłych metali wartości współczynnika Seebecka na ogół oscylują w granicach kilku $\mu\text{V/K}$, a ogólny charakter termosily jest raczej słabo zależny od temperatury, przypominając niemalże liniową zależność spowodowaną procesami dyfuzyjnymi nośników ładunku pod wpływem przyłożonego gradientu temperatury. Patrząc natomiast na charakterystykę termoelektryczną YbNiAl_4 to widać, że wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się szybki wzrost wartości $S(T)$, która w temperaturze pokojowej osiąga $-40 \mu\text{V/K}$, a sam przebieg termosily odsłania obecność interesujących anomalii. Stosunkowo duża wartość współczynnika Seebecka sugeruje na istnienie podwyższonych korelacji elektronowych w pobliżu poziomu Fermiego i związanych z tym efektów mieszania się stanów funkcji falowych elektronów z powłoki 4f i pasma walencyjnego. Innymi słowy wysokie wartości siły termoelektrycznej w przypadku YbNiAl_4 zdają się determinować obecność silnej hybrydyzacji prowadzącej do wystąpienia zjawiska mieszanej wartościowości na jonach iterbu. Ujemny znak współczynnika Seebecka wskazuje na to, że dominującymi nośnikami odpowiedzialnymi za transport ładunku oraz ciepła są elektrony. Obserwowane duże i ujemne wartości $S(T)$ nie powinny jednak budzić wątpliwości, gdyż w odniesieniu do innych znanych w literaturze związków iterbowych z fluktuacjami walencyjności $\text{Yb}^{3+/2+}$ ujemny charakter znaku współczynnika Seebecka przypisuje się na ogół procesom wirtualnego wzbudzenia elektronu $4f^{13} \rightarrow 4f^{14}$ do pasma przewodnictwa pozostawiając elektronową naturę transportu ładunku w kontekście pomiaru termosily [50]. Warto również odnotować fakt, na co starałem się zwrócić uwagę czytelnika w pracy [H8], że układy oparte na Yb stanowią swoistego rodzaju lustrzaną perspektywę w odniesieniu do związków opartych na Ce dzięki analogii elektron-dziura oraz dziura-elektron. Ujmując to bardziej obrazowo chodzi tu o typ konfiguracji elektronowej na powłoce 4f tzn. (i) konfiguracji magnetycznej odpowiadającej sytuacji: $\text{Ce}^{3+} (4f^1) \rightleftharpoons \text{Yb}^{3+} (4f^{13})$ oraz (ii) konfig-

uracji niemagnetycznej: $\text{Ce}^{4+} (4f^0) \rightleftharpoons \text{Yb}^{2+} (4f^{14})$. Jest to o tyle ciekawe i zarazem ważne, gdyż z punktu widzenia wspomnianej analogii można zobaczyć diametralnie różniące się od siebie własności fizyczne stanów podstawowych dwóch izostrukuralnych związków chemicznych, gdzie w przypadku ceru stan magnetyczny występuje gdy powłoka $4f$ jest w pełni obsadzona, a z kolei dla iterbu pełne obsadzenie powłoki $4f$ determinuje stan niemagnetyczny. Dalej, obserwowany quasi-liniowy charakter $S(T)$ w YbNiAl_4 , wraz z widocznym w wyższych temperaturach formującym się charakterystycznym szerokim minimum, odbiega od przewidywanego prostoliniowego zachowania się siły termoelektrycznej obserwowanego w metalach prostych świadcząc o występowaniu dość złożonej struktury elektronowej w pobliżu poziomu Fermiego. Przeprowadzona próba opisu danych doświadczalnych w ramach fenomenologicznego modelu [15], w którym rozważa się rozpraszanie elektronów lub dziur w wąskim paśmie $4f$ o kształcie przybliżonym krzywą Lorentza, leżącym w bliskim sąsiedztwie poziomu Fermiego pokazała, że pasmo $4f$ lokuje się poniżej energii Fermiego ($\varepsilon_{4f} = -11.8 \text{ meV}$) a jego szerokość $\Gamma_{4f} = 44.4 \text{ meV}$ jest porównywalna z wartościami spotykanymi w literaturze dla podobnych układów iterbowych z niestabilną powłoką $4f$. Ponadto chcąc przyjrzeć się lepiej i ocenić charakter niskotemperaturowych własności elektronowych wyznaczyłem w tym celu szereg współczynników pochodzenia elektronowego (tj. γ , ρ_{el-el} oraz χ_0) z danych doświadczalnych $C_p(T)$, $\rho(T)$ oraz $\chi(T)$. Wzajemne zestawienie tych parametrów w formie skalowania Kadowakiego-Woodsa, ρ_{el-el}/γ , a także relacji określającej współczynnik Wilsona, $R_W = \gamma/\chi$ i uzyskane w ten sposób wartości obu tych stosunków, które pokazane zostały w pracy [H8] pozwalają postawić YbNiAl_4 w jednym rzędzie z innymi związkami na bazie iterbu z wartościowością zbliżoną do Yb^{2+} .

Tym co jednak w mojej ocenie szczególnie powinno skupiać uwagę czytelnika w artykule [H8] to rezultaty badań odpowiedzi niskotemperaturowej zależności termosily na wpływ pola magnetycznego. Mianowicie, charakterystyczna anomalia w kształcie przypominającej 'siodło' rozciągająca się w przedziale pomiędzy 10-90 K okazała się być czuła na przyłożone pole magnetyczne o indukcji $B = 9 \text{ T}$. Początkowo obecność tej anomalii była łączona ze zjawiskiem unoszenia fononowego, jednak widoczna odpowiedź na efekt przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego wyklucza to przypuszczenie. Inną interesującą obserwacją poczynioną przez habilitanta w pracy [H8] jest podkreślenie zbieżności położenia wspomnianej anomalii siodłowej w $S(T)$ z występującym w okolicy 70 K maksimum w $\chi^{-1}(T)$, a także formującego się w wyższych temperaturach (powyżej 200 K) szerokiego minimum siły termoelektrycznej z charakterystycznym dla związków z mieszaną wartościowością wysokotemperaturowego minimum w $\chi^{-1}(T)$.

Dzięki temu, że siła termoelektryczna jest często postrzegana jako czuła sonda stanów elektronowych w pobliżu energii Fermiego, ε_F , oraz narzędziem pomocnym w interpretacji tego, czy elektrony z pasma przewodnictwa hybrydują (bądź nie) z elektronami $4f$ na powierzchni Fermiego, to w przypadku związku YbNiAl_4 obserwowany wyraźny wpływ przyłożonego pola magnetycznego może nasuwać przypuszczenie o istnieniu możliwych lokalnych modyfikacjach struktury elektronowej w bliskim sąsiedztwie ε_F spowodowanych przez zewnętrzne pole magnetyczne. Niemniej jednak kwestia ta nie została jednoznacznie wyjaśniona w pracy [H8], lecz jedynie zauważona i zakomunikowana przez autorów, jako ciekawe spostrzeżenie oraz sugestia w kierunku podjęcia bardziej gruntownych badań w celu wyjaśnienia przyczyn tego fenomenu. Przypadek YbNiAl_4 nie wydaje się być tu osamotnionym, gdyż podobnie rysujące się anomalie w niskich temperaturach zauważono także w $S(T)$ dla YbNi_4Si [51] oraz YbPtGe_2 [52], w których jednak wpływ pola magnetycznego nie został zbadany.

Badania dotyczące charakterystyki transportu ciepłego w ujęciu danych doświadczalnych uzyskanych z pomiarów przewodnictwa ciepłego stanowią pozostałą część oraz uzupełnienie wyników zawartych w artykule [H8]. I tak, zmierzona przeze mnie temperaturowa zależność przewodnictwa ciepłego dla YbNiAl_4 osiąga zdumiewająco niskie wartości jak przystało na związek wykazujący metaliczny charakter przewodnictwa elektronowego. Patrząc jednak przez pryzmat wcześniej już zbadanych własności transportu elektronowego i ciepłego w innych izostrukuralnych związkach, tj. $(\text{Ce}, \text{La})\text{NiAl}_4$ [53] można wydedukować dlaczego w przypadku związku iterbowego wartości $\kappa(T)$ są ponad dwukrotnie niższe w odniesieniu do stricte metalicznego związku referencyjnego LaNiAl_4 . Powodem tak znacznej redukcji $\kappa(T)$, podobnie zresztą jak miało to miejsce również w

ciężkofermionowej sieci Kondo CeNiAl_4 są dodatkowe efekty związane z silnym oddziaływaniem elektronów przewodnictwa z elektronami $4f$. Dla związku cerowego tym dodatkowym mechanizmem wpływającym na redukcję przewodnictwa cieplnego było oddziaływanie Kondo, natomiast w badanym związku iterbowym główną przyczyną jest zjawisko fluktuacji walencyjności i związanej z tym słabą lokalizacją momentów $4f$, które nie są dobrze ekranowane od wpływów zewnętrznych przez elektrony przewodnictwa i łatwo ulegają hybrydyzacji. Dlatego też przedstawione w pracy [H8] wyniki pomiaru i interpretacji przewodnictwa cieplnego dla YbNiAl_4 w odniesieniu do wcześniej już opublikowanych w artykule [53] rezultatów traktujących o tym samym zagadnieniu ale w kontekście związków $(\text{Ce}, \text{La})\text{NiAl}_4$ według habilitanta dobrze uwidaczniają rolę jaką odgrywają silne korelacje elektronowe związane z efektem Kondo i mieszaną wartościowością na $\kappa(T)$ w porównaniu ze zwykłym prostym metalem jakim jest nie- f -elektronowy związek LaNiAl_4 .

• $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ [H9]

Do czasu opublikowania pracy [H9] na temat związku chemicznego $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ w literaturze fachowej istniało bardzo niewiele informacji odnoszących się do własności fizycznych tej fazy. Właściwie po za jedną publikacją rzetelnie traktującą o własnościach krystalograficznych [54] można było znaleźć jeszcze jeden artykuł [55], w którym autorzy dość pokrótce scharakteryzowali podstawowe własności fizyczne związku $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$, otrzymanego w formie polikrystalicznej, pozostawiając aczkolwiek kilka otwartych i nurtujących czytelnika kwestii, dla których znalezienie odpowiedzi wiązałoby się z dalszymi badaniami. Niemniej jednak opublikowane w tej pracy rezultaty były na tyle intrygujące, że wzbudziły moją ciekawość i chęć podjęcia się tego wyzwania, tzn. bardziej rzetelnej próby określenia charakteru postulowanych w pracy [55] zjawisk fizycznych, tj. z jednej strony mieszanej wartościowości, z drugiej współistniejących oddziaływań typu Kondo. Moją ciekawość co do $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ potęgował również fakt, że wcześniej podczas odbywanego stażu podoktorskiego w Republice Południowej Afryki zajmowałem się badaniami własności fizycznych izostrukturnego związku $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Al}_9$, który także odzwierciedlał cechy charakteryzujące oba wymienione typy zachowań i dla którego w niskich temperaturach dodatkowo zaobserwowano formowanie się stanu nielandauowskiej cieczy Fermiego [56]. W przypadku badań nad $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ jednym z nadrzędnych celów jakie sobie postawiłem było dokonanie gruntownej analizy danych doświadczalnych (ze szczególnym uwzględnieniem obszaru niskich temperatur) w oparciu o dostępne modele teoretyczne w celu głębszej weryfikacji własności stanu podstawowego jonów ceru oraz charakteru oddziaływań elektronowych, a także określenie charakterystyki termoelektrycznej tego układu. Jednakże, pomimo iż wydawać by się mogło, że wkład który włożyłem w badania zestawione w pracy [H9] (włączając w to także wcześniej opublikowany przeze mnie krótki artykuł poświęcony przewodnictwu cieplnemu [57]) znacznie poszerzył dotychczasowe spektrum wiedzy o polikrystalicznej fazie $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$, to patrząc przez pryzmat zestawionych wniosków wciąż można czuć pewien niedosyt odnośnie postawionego przeze mnie tytułowego pytania w artykule [H9], mianowicie: czy $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ jest układem z mieszaną wartościowością czy jednak należy go zaklasyfikować jako sieć Kondo? Uzyskane przeze mnie rezultaty na chwilę obecną pokazują jedynie współistnienie i konkurencję pomiędzy oboma zjawiskami, które rozciągają się w szerokiej skali temperatury. Cóż, w tej sytuacji można mieć przeświadczenie, iż na obecnym etapie badań jednoznaczna odpowiedź w kwestii na postawione pytanie nie należy do prostych. Z drugiej jednak strony istniejący niedosyt i pozostające bez jednoznacznej odpowiedzi kluczowe pytanie o naturę stanu podstawowego może pokazywać jak interesującym obiektem badań w dalszej perspektywie można uważać związek $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$. Mając na myśli dalsze uzupełniające badania mam tu przede wszystkim na względzie ściśle określenie struktury elektronowej dla szerokiego przedziału temperatur w kontekście badań wykorzystujących spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego i dalszą wynikającą z tych badań analizę teoretyczną. Zastosowanie obu metod zapewne dostarczyłoby informacji o rozkładzie stanów elektronowych w całym pasmie walencyjnym oraz o strukturze elektronowej poszczególnych pierwiastków wchodzących w skład tego związku.

$\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ jest związkiem należącym do wąskiej grupy międzymetalicznych silnie skorelowanych trójskładnikowych związków chemicznych $\text{Ce}_2\text{T}_3\text{X}_9$ ($\text{T} = \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Ir}$; $\text{X} = \text{Al}$ i Ga) [58, 59], które krystalizują w strukturze ortorombowej typu $\text{Y}_2\text{Co}_3\text{Ga}_9$ z grupą przestrzenną $Cmcm$. Jest to

ciekawy typ struktury krystalicznej, ze względu na to, iż pomimo, że rozmieszczenie poszczególnych atomów w komórce elementarnej jest stosunkowo złożone (dwie różne pozycje krystalograficzne zajmują ruten, gal natomiast lokuje się aż w czterech różnych położeniach krystalograficznych) to atomy ceru obsadzają tylko jedną pozycję w tej strukturze [54]. Fakt, że cer zajmuje tylko jedną pozycję krystalograficzną jest w tej sytuacji o tyle ciekawy, albowiem w świetle przedstawionych w pracy [H9] rezultatów pomiarów i analiz dla szeregu wielkościach fizycznych takich jak: $\chi(T)$, $M(B)$, $\rho(T)$, $\rho(B)$, $C_p(T)$ oraz $S(T)$ dostrzec można pewne szczególne cechy, które charakteryzują zarówno układy cerowe z mieszaną wartościowością jak również gęste układy Kondo. Wobec powyższego wynikałoby więc, że jednym z możliwych opisów fizyki w $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$, ale także w przypadku przytoczonego wcześniej izostrukturnego związku $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Al}_9$ [56], byłby scenariusz przewidujący współistnienie dwóch skal energii oddziaływań pomiędzy elektronami przewodnictwa i spinami $4f$ na jonach ceru obsadzających pozycję Wyckoffa 8g, i które to oddziaływania oddzielone są względem siebie rzędem wielkości temperatury.

W pierwszej kolejności, aby być pewnym, że otrzymany w wyniku topienia łukowego polikrystaliczny stop fazy $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ poddany długoczasowemu procesowi obróbki termicznej jest jednofazowy wykonane zostały na Uniwersytecie Karola w Pradze kompleksowe badania własności strukturalnych w szerokim zakresie temperatur za pomocą pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) jak również analiza składu chemicznego i dystrybucji pierwiastków za pomocą techniki mikroanalizy rentgenowskiej (EDX). Obie techniki eksperymentalne pokazały, że zsyntezowany związek jest wysokiej jakości ze stosunkiem stechiometrycznym kompozycji pierwiastków zbliżonym do nominalnego dla $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ oraz bez jakichkolwiek dodatkowych wytrąceń obcych faz. Dokładna weryfikacja jakości otrzymanego stopu miała w aspekcie dalszych badań szczególnie istotne znaczenie, ponieważ określenie subtelnego charakteru współistnienia oraz konkurencji między zjawiskiem fluktuacji wartościowości $\text{Ce}^{3+/4+}$ przechodzącej wraz ze wzrostem temperatury w zachowanie odpowiadające sieci Kondo wymagało jednofazowego stopu o wysokim stopniu homogeniczności.

Obserwowana ewolucja stanu podstawowego jest już początkowo widoczna w pomiarach magnetometrycznych, między innymi w danych $\chi(T)$ zmierzonych w przedziale pomiędzy 1.9-1000 K. Formujące się w temperaturze 335 K szerokie maksimum, opisane w ramach modelu osadzonego na idei fluktuacji międzykonfiguracyjnych [23], dobrze wpisuje się w schemat zachowań związków cerowych z mieszaną wartościowością. W wyższych temperaturach, tj. powyżej 750 K, $\chi^{-1}(T)$ z kolei wykazuje liniową progresję do 1000 K spełniając prawo Curie-Weissa wraz z oszacowaną wartością efektywnego momentu magnetycznego $\mu_{eff} = 2.23 \mu_B/\text{Ce}$ bliską przewidzianej teoretycznie dla trójwartościowych jonów ceru. Niskotemperaturowe pomiary polowej zależności namagnesowania, $M(B)$, przeprowadzone do wartości indukcji pola magnetycznego sięgającego 7 T pokazały, że dla $T = 2$ K moment magnetyczny w wysokich polach osiąga mocno zredukowaną wartość ($0.023 \mu_B/\text{Ce}$) w porównaniu z momentem dla swobodnego jonu Ce^{3+} ($gJ_J = 2.14 \mu_B/\text{Ce}$). Tak znaczna redukcja momentu magnetycznego w obszarze niskich temperatur zdaje się w tym miejscu świadczyć o wysokim stopniu hybrydyzacji elektronów $4f$ z elektronami walencyjnymi wskazując na pośredni stan walencyjności pomiędzy Ce^{3+} i Ce^{4+} . W dalszej kolejności patrząc na $\rho(T)$ dobrze widać metaliczny charakter przewodnictwa jaki ten związek wykazuje w niskich temperaturach do mniej więcej 200 K. Zachowanie się oporu w sposób odpowiadający zwykłym metalom w połączeniu z obserwowaną poniżej 60 K zależnością typu $\rho(T) \propto \rho_{el-el} T^2$, właściwą dla cieczy Fermiego, dobrze współgra z innymi znanymi w literaturze związkami cerowymi, w których jony ceru wykazują pośredni stan wartościowości $\text{Ce}^{3+/4+}$. Warto może w tym miejscu nadmienić, że dla nie- f -elektronowego izostrukturnego związku $\text{La}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ metaliczny charakter przewodnictwa jest dobrze odwzorowany w charakterze przebiegu oporu w zmierzonym zakresie temperatury (tj. pomiędzy 1.9-390 K). W przypadku $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ w wyższych temperaturach $\rho(T)$ przechodzi z tendencji liniowego wzrostu do bardziej złożonej zależności, która jest podobna do obserwowanych w gęstych układach Kondo na bazie ceru. Otóż, opór magnetyczny wykazuje obecność charakterystycznego szerokiego maksimum w $T \approx 310$ K, gdzie w miarę wzrostu temperatury $\rho_{4f}(T)$ przechodzi w zależność logarytmiczną. Kolejnym pomiarem, który niewątpliwie pomógł w interpretacji badań stanu podstawowego związku $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ była polowa zależność magnetooporu, $\rho(B)$, zmierzonego w formie izoterm magnetooporowych dla szerokiego zakresu temperatur pomiędzy 2-390 K. Jak

pokazano w pracy [H9] w niskich temperaturach, gdzie zachowanie $\rho(T)$ koreluje z metalicznym typem przewodnictwa, krzywe $\rho(B)$ wykazują postępujący wraz ze wzrostem natężenia pola magnetycznego dodatni i monotoniczny, przypominający paraboliczny kształtem wzrost, dając się opisać w sposób wykładniczy. Tego typu odpowiedź oporu elektrycznego mierzonego w funkcji rosnącego pola magnetycznego często wyróżnia układy metaliczne z dominującą rolą elektronów swobodnych. Z drugiej strony, w reżimie wyższych temperatur (tj. powyżej temperatury pokojowej) charakter krzywych $\rho(B)$ zmienia się na ujemny z ogólną tendencją przypominającym zachowanie typu Kondo domieszkowego rozwijającego się powyżej 320 K, gdzie ten rodzaj zachowania się magnetooporu został przewidziany dla układów cerowych, w których pojedyncze domieszki magnetyczne Ce^{3+} stanowią lokalne centra rozpraszania Kondo. Tak więc również własności transportowe $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ przypominają swym niskotemperaturowym zachowaniem zwykły metal, natomiast w wyższych temperaturach odzwierciedlają osobliwości typowe dla układów Kondo na bazie ceru.

Nowym aspektem wpisującym się w nurt moich badań przedstawionym w publikacji [H9], stanowiącym o atrakcyjności prezentowanych wyników jest w moim odczuciu także wnikliwe określenie charakterystyki transportu elektronowego i cieplnego w kontekście pomiaru temperaturowej zależności współczynnika Seebecka. Jest to o tyle istotne, gdyż właśnie poznanie własności termoelektrycznych niejednokrotnie w połączeniu z innymi wielkościami fizycznymi jak np. $\rho(T)$ czy $C_p(T)$ dla silnie skorelowanych układów $4f$ -elektronowych często stanowi solidny fundament poznania własności stanu podstawowego. Wykonane pomiary $S(T)$ w zerowym polu magnetycznym oraz o indukcji $B = 9$ T dostarczyły cennych informacji o zjawiskach na poziomie mikroskopowym zachodzących w pobliżu energii Fermiego. I tak, w przypadku związku $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ kształt oraz wielkość $S(T)$ wpisują się w ogólny kanon charakterystyki zachowań spotykanych w innych znanych silnie skorelowanych układów cerowych, głównie z powodu dużych wartości współczynnika Seebecka oraz występowania specyficznego szerokiego maksimum. Dodatni znak $S(T)$ wskazuje na dominujący udział dziur w transporcie ładunku i ciepła. Duże wartości jakie osiąga termosila $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ ($S_{\max} \simeq 36 \mu\text{V/K}$ w $T = 167$ K) znacznie przewyższają wartości spotykane w metalach prostych, co dla tego przypadku stanowi typowe znamię, cechę układów z silnymi korelacjami elektronowymi odznaczającymi się znaczną hybrydyzacją elektronów $4f$ z pasmem przewodnictwa w pobliżu poziomu Fermiego, zarówno rozpatrując to w aspekcie zjawiska mieszanej wartościowości $\text{Ce}^{3+/4+}$, jak i oddziaływań Kondo na zlokalizowanych domieszkach magnetycznych Ce^{3+} . Obserwowane w danych $\rho_{4f}(T)$ logarytmiczne zachowanie powyżej maksimum jest również dobrze odwzorowane w zachowaniu siły termoelektrycznej, gdzie powyżej charakterystycznego maksimum w reżimie wysokotemperaturowym $S(T) \propto -\ln T$, wskazując tym samym na udział w termosile wkładu pochodzącego od niekoherentnego rozpraszania elektronów przewodnictwa na lokalnych centrach magnetycznych. W przypadku związków cerowych obecność szerokiego maksimum, powyżej którego $S(T)$ zmienia się w sposób logarytmiczny jest interpretowane w kategorii oddziaływań Kondo zachodzących na wzbudzonych podpoziomach rozszczepionego w wyniku działania silnego potencjału pola krystalicznego poziomu $4f$ multipletu podstawowego jonów Ce^{3+} ($J = 5/2$) [14]. Wykorzystując po raz kolejny atuty jakie daje zastosowanie fenomenologicznego modelu zaproponowanego przez Gottwicka i współpracowników [15] przeprowadziłem analizę teoretyczną danych doświadczalnych $S(T)$ dla całego zmierzonego zakresu temperatury. Na podstawie dokonanej analizy oraz wyznaczonych z niej charakterystycznych parametrów, tj.: (i) położenia pasma $4f$ względem poziomu Fermiego ($\epsilon_{4f} = 5.25$ meV) oraz (ii) szerokości pasma $4f$ ($\Gamma_{4f} = 23.5$ meV) wywnioskowano, że poziom $4f$ lokując się powyżej energii Fermiego staje się dobrze 'zanurzony' w stanach elektronowych innych powłok, co w konsekwencji może sprzyjać występowaniu silnej hybrydyzacji elektronów $4f$ z elektronami walencyjnym. Oczywiście wspomniane przeze mnie wcześniej ściśle określenie struktury elektronowej tego związku w kontekście badań przy użyciu np. spektroskopii XPS wraz z niezbędnymi obliczeniami teoretycznymi stanowiłoby nieodzowny atrybut w lepszej weryfikacji powyższej kwestii.

Również istotnym z punktu widzenia określenia charakteru niskotemperaturowych oddziaływań elektronowych w $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ jest część artykułu [H9] poświęcona temu zagadnieniu w oparciu o analizę danych doświadczalnych ciepła właściwego, siły termoelektrycznej i oporu elektrycznego. Na podstawie niskotemperaturowych danych $C_p(T)$ oszacowana przeze mnie wartość temperatury

Kondo wyniosła w przybliżeniu 226 K, co pośrednio może stanowić kolejny argument ku przewidywanemu dla reżimu niskich temperatur stanu mieszanej wartościowości, który dotyka przeważającej część jonów ceru w tym związku. Notabene również w oparciu o dane ciepła właściwego wyznaczona wartość współczynnika Sommerfelda, $\gamma = 25 \text{ mJ/Ce-mol}\cdot\text{K}^2$ dobrze wpisuje się naturę układów cerowych będących w stanie fluktuującej wartościowości. W dalszej kolejności starając się zintegrować niskotemperaturowe dane $C_p(T)$ z siłą termoelektryczną, gdzie tylko przypomnę, że obie wielkości fizyczne w niskich temperaturach stanowią czułe sondy w badaniach struktury elektronowej w pobliżu ε_F , określiłem ścisły związek jaki łączy obie te wielkości. Otóż, dla niskotemperaturowego limitu gdzie $T \rightarrow 0 \text{ K}$, siła termoelektryczna powinna odzwierciedlać niskotemperaturowe cechy elektronowego ciepła właściwego [60]. Obie te wielkości fizyczne zostały zestawione i zinterpretowane w formie bezwymiarowego parametru $q = S/T(N_{AV}|e|/\gamma)$ [61] odpowiadającego gęstości nośników ładunku na jednostkę wzoru w odniesieniu do modelu gazu Fermiego swobodnych elektronów z czasem relaksacji niezależnym od energii. Dla wybranych związków opartych na cerze, które w niskich temperaturach uobecniają własności fizyczne dające się opisać w kategoriach teorii landauowskiej cieczy Fermiego, a ponadto charakteryzują się dużym stopniem hybrydyzacji elektronów $4f$ z elektronami s , p i d tworzącymi pasmo przewodnictwa przewiduje się, że wielkość parametru q powinna być zbliżona do jedności. W pracy [H9] wykazałem natomiast, że dla $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ oszacowana wartość parametru q wynosi około 0.6. Z perspektywy przyjętego wcześniej scenariusza dla występowania pośredniego stanu wartościowości na jonach ceru, uzyskana wartość powyższego parametru w tym przypadku zdaje się dobrze korelować z częściowo zdelokalizowanym charakterem elektronów $4f$ w niskich temperaturach.

5.4 PODSUMOWANIE

Tematyka odnosząca się do wpływu silnych korelacji elektronowych na stan podstawowy w układach z niestabilną powłoką $4f$ wciąż stanowi, szczególnie w aspekcie badań własności termoelektrycznych oraz cieplnych, płaszczyznę do gorących debat i dyskusji wielu naukowców na całym świecie. Właśnie w tym kontekście wyniki moich prac stanowiących podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego dobrze wpisują się w aktualny nurt poszukiwań odpowiedzi dotyczących wpływu silnych oddziaływań pomiędzy elektronami, a także efektów pola krystalicznego na stan podstawowy, oraz jak ufam przyczyniają się do pogłębienia stanu wiedzy na temat tych zagadnień. Ponadto przedstawione w niniejszej rozprawie rezultaty prowadzonych przeze mnie badań dla wybranych silnie skorelowanych związków $4f$ -elektronowych ugruntowują istniejący już stan wiedzy na temat niektórych z nich, ale nade wszystko stanowią zupełnie nowy opis własności fizycznych dla nowych faz.

Do najważniejszych osiągnięć zaprezentowanych w cyklu prac [H1-H9] zaliczam:

- Zbadanie przy użyciu wielu komplementarnych metod eksperymentalnych wpływu modyfikacji składu chemicznego na stan podstawowy związku CeCu_4Al poprzez stopniowe 'rozcieńczanie' ceru atomami lantanu. Pokazana w ten sposób została w szczególności w ujęciu pomiarów transportowych ewolucja przejścia ze stanu ciężkofermionowej sieci Kondo, przez reżim jednojonowego (lokalnego) efektu Kondo dla $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_4\text{Al}$ wraz z rosnącą stopniowo koncentracją lantanu do stanu metalu prostego dla LaCu_4Al .
- **Otrzymanie nowych faz** w formie polikrystalicznych związków chemicznych takich jak: $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$, $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$, $\text{Pr}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ czy $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$ oraz rzetelny i usystematyzowany opis ich własności fizycznych w oparciu o szereg danych doświadczalnych jak również analiz przeprowadzonych w ramach dostępnych modeli teoretycznych.
 - (i) Dla związku $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$, którego stan podstawowy jest modulowany w funkcji temperatury przez wpływ oddziaływań Kondo w otoczeniu silnego efektu pola krystalicznego, **za istotne uważam zbadanie i wyjaśnienie zachowań oporu elektrycznego w stosunku do różnych stopni degenracji multipletu podstawowego jonów ceru.**

- (ii) W przypadku dwóch izostrukuralnych związków $(\text{Ce}, \text{Pr})_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ **ważnym okazało się zaklasyfikowanie $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ do grona związków cerowych z mieszaną wartościowością, natomiast dla $\text{Pr}_2\text{Rh}_3\text{Ge}$ znalezienie uporządkowania magnetycznego o charakterze ferromagnetycznym, a także chyba najważniejsze to odkrycie formowania się stanu ciężkofermionowego bez udziału spinowego efektu Kondo.**
- (iii) W kontekście związku $\text{Ce}_2\text{Ru}_3\text{Ga}_9$, którego również w dużej mierze można uznać za nowy, **określiłem wstępnie charakter stanu podstawowego odzwierciedlającego cechy znamionujące układy cerowe zarówno z fluktuującą wartościowością jak również gęste układy Kondo.** W związku z powyższym na podstawie aktualnie uzyskanych wyników badań wywnioskowałem, że najbardziej prawdopodobnym scenariuszem rozwijającym się w szerokiej rozpiętości energii jaką stanowi temperatura jest współlistnienie i konkurencja dwóch skali energii oddziaływań pomiędzy elektronami przewodnictwa i spinami $4f$ na jonach ceru przeprowadzając nasz układ: $\text{Ce}^{4+} \xrightarrow{\text{Temperatura}} \text{Ce}^{3+}$.
- ↔ **Nader ważnym uważam także moje rezultaty badań nad własnościami termoelektrycznymi oraz cieplnymi wybranej grupy związków,** zarówno pod kątem uzyskanych wyników eksperymentalnych jak i analiz teoretycznych przy zastosowaniu odpowiednio fenomenologicznego modelu, w którym nośniki są rozpraszane na wąskim pasmie znajdującym się blisko poziomu Fermiego oraz modelu Callawaya, wraz z ich modyfikacjami.
- ↔ Dalej, z punktu widzenia merytorycznego za równie cenny uważam mój wkład w poszerzenie dotychczasowego stanu wiedzy o nowe charakterystyki transportu elektronowego i cieplnego (siła termoelektryczna i przewodnictwo cieplne) dla silnie skorelowanych związków $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$, Ce_3NiGe_2 oraz YbNiAl_4 .
- ↔ Wskazanie przyczyn redukcji przewodnictwa cieplnego związków $4f$ -elektronowych w odniesieniu do ich nie- f -elektronowych analogów, a także **próbę wyjaśnienia anomalnych zachowań termosili i przewodnictwa cieplnego w przypadku Ce_3NiGe_2 ,** dla którego obie zmierzone wielkości fizyczne sugerują odpowiednio:
- (i) odstępstwo od zachowania spodziewanego dla gęstych układów Kondo na bazie ceru, a z kolei zdają się świadczyć o częściowo zdelokalizowanym charakterze elektronów $4f$ oraz ich wędrownej naturze;
- (ii) istotny wpływ nieporządku krystalograficznego na własności transportu elektronowego i cieplnego, który wynika głównie z powodu trzech nierównowagowych pozycji krystalograficznych atomów ceru w komórce elementarnej.
- ↔ Pokazanie na przykładzie związku $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$ w aspekcie pomiarów oporu elektrycznego w zewnętrznym polu magnetycznym, że **zastosowanie pola magnetycznego może skutecznie wpływać na uzyskanie lepszego odseparowania poziomów pola krystalicznego multipletu podstawowego jonów Ce^{3+} ($J = 5/2$).**

Literatura

- [1] S. Doniach, "Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena" (Plenum Press, New York, 1977).
- [2] P. Coleman, "Introduction to Many Body Physics" (Cambridge University Press, 2016).
- [3] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharski, A.O. Tsokol, "Recent developments in magnetocaloric materials", Rep. Prog. Phys. 68 (2005) 1479.
- [4] J. Gambino, W.D. Grobman, A.M. Toxen, Appl. Phys. Lett. 22 (1973) 506.

- [5] E. Bauer, E. Gratz, J. Kohlmann, K. Winzer, D. Gignoux, D. Schmitt, Z. Phys. B – Condens. Matter 80 (1990) 263.
- [6] B. Andraka, J.S. Kim, G.R. Stewart, Z. Fisk, Phys. Rev. B 44 (1991) 4371.
- [7] A. Kowalczyk, T. Toliński, M. Reiffers, M. Pugaczowa-Michalska, G. Chelkowska, J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 255252.
- [8] M. Falkowski, A. Kowalczyk, T. Toliński, Sol. State Commun. 150 (2010) 1548.
- [9] M. Falkowski, A. Kowalczyk, T. Toliński, D. Krychowski, Intermetallics 19 (2011) 433.
- [10] M. Falkowski, A. Kowalczyk, T. Toliński, J. Alloys Compd. 509 (2011) 6135.
- [11] M. Falkowski, A. Kowalczyk, J. Alloys Compd. 591 (2014) 293.
- [12] M. Lavagna, C. Lacroix, M. Cyrot, Phys. Lett. A 90 (1982) 210.
- [13] M. Lavagna, C. Lacroix, M. Cyrot, J. Phys. F: Metal Phys. 13 (1983) 1007.
- [14] A.K. Bhattacharjee, B. Coqblin, Phys. Rev. B 13 (1976) 3441.
- [15] U. Gottwick, K. Gloos, S. Horn, F. Steglich, N. Grewe, J. Magn. Magn. Mater. 47-48 (1985) 536.
- [16] S.N. Nesterenko, A.I. Tursina, H. Noël, Y.D. Seropegin, J. Alloys Comp. 426 (2006) 190.
- [17] P. Schlottmann, Z. Phys. B 51 (1983) 223.
- [18] B. Cornut, B. Coqblin, Phys. Rev. B 5 (1972) 4541.
- [19] A.K. Bhattacharjee, B. Coqblin, Phys. Rev. B 38 (1988) 338.
- [20] M. Nicolas-Francillon, A. Percheron, J.C. Achard, O. Gorochoy, B. Cornut, D. Jerome, B. Coqblin, Solid State Commun. 11 (1972) 845.
- [21] P.S. Salamakha, O.L. Sologub, O.I. Bodak, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths" Ed.: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring, vol. 27 rozdział 173 (Amsterdam – Elsevier Science, 1999) str. 1-223.
- [22] K. Cenxual, B. Chabot, E. Parthé, J. Solid State Chem. 70 (1987) 229.
- [23] B.C. Sales, D.K. Wohlleben, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1240.
- [24] B. Coqblin, R.J. Schrieffer, Phys. Rev. 185 (1969) 847.
- [25] V.T. Rajan, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 308.
- [26] A.C. Hewson, J.W. Rasul, J. Phys. C: Solid State Phys. 16 (1983) 6799.
- [27] M.F. Hundley, P.C. Canfield, J.D. Thompson, Z. Fisk, J.M. Lawrence, Phys. Rev. B 42 (1990) 6842(R).
- [28] P. Skornia, J. Goraus, J. Koperski, M. Wojtyniak, A. Ślebarski, Intermetallics 85 (2017) 144.
- [29] D. Kaczorowski, A.V. Gribov, S.F. Dunaev, J. Alloys Comp. 742 (2018) 594.
- [30] Y. Aoki, H. Sugawara, H. Hisamoto, H. Sato, J. Phys. Soc. Japan 74 (2005) 209.
- [31] A. Yatskar, W.P. Beyermann, R. Movshovich, P.C. Canfield, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3637.
- [32] O. Suzuki, H.S. Suzuki, H. Kitazawa, G. Kido, T. Ueno, T. Yamaguchi, Y. Nemoto, T. Goto, J. Phys. Soc. Japan 75 (2006) 013704.

- [33] R. Movshovich, A. Yatskar, M.F. Hundley, P.C. Canfield, W.P. Beyermann, Phys. Rev. B 59 (1999) R6601(R).
- [34] Y. Isikawa, T. Ikeno, T. Sugihara, T. Kinoshita, T. Kuwai, T. Mizushima, J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 289.
- [35] R.M. White, P. Fulde, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1540.
- [36] P. Fulde, J. Jensen, Phys. Rev. B 27 (1983) 4085.
- [37] M. Nakashima, H. Kohara, A. Thamizhavel, T.D. Matsuda, Y. Haga, M. Hedo, Y. Uwatoko, R. Settai, Y. Ōnuki, J. Phys. Condens. Matter 17 (2005) 4539.
- [38] A.P. Pikul, D. Kaczorowski, H. Michor, P. Rogl, E. Bauer, G. Hilscher, Yu. Grin, J. Phys. Condens. Matter 15 (2003) 8837.
- [39] W. Franz, F. Steglich, D. Wohlleben, J. Phys. Colloq. 40 (1979) C5-C342.
- [40] A. Amato, D. Jaccard, J. Sierro, F. Lapierre, P. Haen, P. Lejay, J. Flouquet, J. Magn. Magn. Mater. 76-77 (1988) 263.
- [41] D.T. Adroja, B.D. Rainford, S.K. Malik, Phys. B 194-196 (1994) 169.
- [42] T. Toliński, V. Zlatić, A. Kowalczyk, J. Alloys Compd. 490 (2010) 15.
- [43] F.J. Blatt, D.J. Flood, V. Rowe, P.A. Schroeder, J.E. Cox, Phys. Rev. Lett. 18 (1967) 395.
- [44] J. Callaway, Phys. Rev. 113 (1959) 1046.
- [45] J. Callaway, Phys. Rev. 122 (1961) 787.
- [46] C.F. Gallo, R.C. Miller, P.H. Sutter, R.W. Ure Jr., J. Appl. Phys. 33 (1962) 3144.
- [47] A. Kowalczyk, M. Falkowski, T. Toliński, J. Appl. Phys. 107 (2010) 123917.
- [48] T. Mizushima, Y. Isikawa, A. Maeda, K. Oyabe, K. Mori, K. Sato, K. Kamigaki, J. Phys. Soc. Jpn. 60 (1991) 753.
- [49] E. Parthe, B. Chabot, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Eds.: K.A. Jr Gschneidner, L. Eyring, vol. 6 (Amsterdam - North Holland Publishing, 1984).
- [50] V. Zlatić, R. Monnier, "Modern Theory of Thermoelectricity – Rare-earth intermetallics: heavy fermions and valence fluctuators" (Oxford University Press, 2014).
- [51] A. Kowalczyk, M. Falkowski, T. Toliński, V.H. Tran, W. Müller, M. Reiffers, M. Timko, Materials Research Bulletin 43 (2008) 185.
- [52] R. Gumeniuk, R. Sarkar, C. Geibel, W. Schnelle, C. Paulmann, M. Baenitz, A.A. Tsirlin, V. Guritanu, J. Sichelschmidt, Y. Grin, A. Leithe-Jasper, Phys. Rev. B 86 (2012) 235138.
- [53] A. Kowalczyk, M. Falkowski, Intermetallics 37 (2013) 65.
- [54] M. Schlüter, W. Jeitschko, Z. Anorg. Allg. Chem. 626 (2000) 2217.
- [55] N. Kumar, K.V. Shah, R. Nagalakshmi, S.K. Dhar, J. Appl. Phys. 107 (2010) 09E113.
- [56] M. Falkowski, A.M. Strydom, J. Low Temp. Phys. 175 (2014) 498.
- [57] M. Falkowski, A.M. Strydom, Acta Phys. Pol. A 127 (2015) 240.
- [58] B. Buschinger, C. Geibel, M. Weiden, C. Dietrich, G. Cordier, G. Olesch, J. Khler, F. Steglich, J. Alloys Compd. 260 (1997) 44.

- [59] B. Buschinger, O. Trovarelli, M. Weiden, C. Geibel, F. Steglich, J. Alloys Compd. 275-277 (1998) 633.
- [60] J.M. Ziman, "*Principles of the Theory of Solids*", 2 edycja (Cambridge University Press, Cambridge, 1979).
- [61] K. Behnia, D. Jaccard, J. Flouquet, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 5187.

6 OMÓWIENIE POZOSYALYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWO-BADAWCZYCH, NIESTANOWIĄCYCH BEZPOŚREDNIEGO WKŁADU DO HABILITACJI

**Referencje w poniższym tekście odnoszą się do szczegółowego wykazu opublikowanych prac naukowych w załączniku 4 (punkt II A, [P1-P49]).*

Podczas studiów doktoranckich na które uczęszczałem w latach 2005-2009 w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu specjalizowałem się w fizyce ciała stałego w dziedzinie poświęconej głównie zagadnieniom magnetyzmu i silnych korelacji elektronowych w związkach chemicznych na bazie ziem rzadkich. W ciągu czterech lat trwania studium doktoranckiego oraz pracy nad doktoratem, realizowanego w ramach grantu promotorskiego (N N202 1290 33) otrzymanego z Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, zbadałem własności magnetyczne i elektronowe grupy związków RNi_4Si (R = lantanowiec) oraz opublikowałem jako współautor w tym czasie 18 prac naukowych [P1-P18].

Po uzyskaniu stopnia doktora zakres mojej tematyki badawczej usystematyzowałbym dzieląc go na trzy etapy. Etap pierwszy to badania prowadzone przeze mnie zaraz po obronie doktoratu, gdy zostałem zatrudniony w Instytucie Fizyki Molekularnej. Badania, które wówczas prowadziłem miały charakter wielopłaszczyznowy, gdyż obejmowały:

- ★ problematkę związaną z wpływem zastępowania $Ce \rightarrow La$, czyli stosując (i) tzw. efekt ciśnienia chemicznego związanego z wymuszeniem zmiany objętości komórki elementarnej oraz (ii) efekt rozcieńczania magnetycznego jonów Ce z częściowo zapełnioną powłoką $4f^1$ jonami La z pustą powłoką $4f^0$ w silnie skorelowanych związkach cerowych takich jak: $CeCu_4Al$ (ten układ i prace z nim związane włączyłem akurat w kanon publikacji stanowiących podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego) oraz $CeNiAl_4$ [P21,P25,P39,P44,P47]. Dodam, że również w obrębie tematyki traktującej o zagadnieniu 'rozcieńczania' brałem także udział w badaniach odnoszących się do zastępowania $Cu \rightarrow Ni$ w układzie związków $Ce(Cu_{1-x}Ni_x)_4Ga$, przeprowadzając związek $CeCu_4Ga$ ze stanu ciężkofermionowego do stanu mieszanej wartościowości obserwowanej w $CeNi_4Ga$ [P24];
- ★ tematykę dotyczącą badań nad efektem magnetokalorycznym w wybranych związkach na bazie ziem rzadkich takich jak np. $DyCo_3B_2$ [P28], $NdNi_4Si$ [P32], $GdNi_4M$ ($M = Al, Si$) i $NdNi_4Al$ [P34] oraz również w nieco późniejszym czasie $DyNi_4Si$ [P43];
- ★ pojedyncze związki międzymetaliczne takie jak: $YbNiAl_4$ [P19] dla którego zweryfikowany został stan fluktuującej wartościowości na jonach iterbu, $CeCu_4Ga$ [P22] gdzie zbadane zostały własności transportu elektronowego i cieplnego w ramach pomiarów siły termoelektrycznej i przewodnictwa cieplnego, a także $Ce_5Ni_2Si_3$ [P36] i Dy_5Si_3 [P37] w przypadku których przedstawiona została charakterystyka własności magnetycznych, transportowych i termodynamicznych ze szczególnym uwzględnieniem wielkości efektu magnetokalorycznego oszacowanego dla tych związków. W późniejszym już nieco czasie opublikowany został również artykuł na temat podstawowych własności fizycznych związku $SmNi_4Si$ [P40], który to związek należał do grupy materiałów wcześniej badanych przez habilitanta w pracy doktorskiej, jednakże rezultaty badań doświadczalnych uzupełnione później dodatkowo obliczeniami struktury elektronowej z pierwszych zasad w oparciu o teorię funkcjonału gęstości (DFT) w sposób bardziej kompaktowy ugruntowały charakterystykę fizyczną tego związku.

Drugi etap stanowią badania, które realizowałem w trakcie trwającego półtora roku stażu podoktorskiego na Wydziale Fizyki Uniwersytetu w Johannesburgu w grupie "Highly Correlated Matter Research Group" pod kierownictwem profesora André M. Strydoma. Podstawowy nurt badań w który zostałem włączony skupiał się przede wszystkim na tematyce zagadnień silnych korelacji elektronowych, głównie w związkach cerowych, w szerokim tego słowa znaczeniu, tzn. problematyce dotyczącej występowania oraz (jeśli to możliwe) współistnienia takich zjawisk kooperatywnych jak: uporządkowanie magnetyczne, fluktuacje spinów, stan ciężkofermionowy, efekt pola krystalicznego, oddziaływanie Kondo, czy też mieszana walencyjność. Postawiony przede mną cel obejmował: (i) zsyntezowanie wybranych związków w formie polikrystalicznych stopów, (ii) zbadanie przy wykorzystaniu szeregu komplementarnych metod eksperymentalnych ich własności strukturalnych, magnetycznych, transportowych, termodynamicznych i cieplnych, ale przede wszystkim (iii) określeniu zachowań kwantowo-krytycznych, takich jak np. odstępstwo od zachowania cieczy Fermiego mogących występować w pobliżu magnetycznych niestabilności tj. słabych oddziaływań fluktuacji spinowych w ultra niskich temperaturach i silnych polach magnetycznych.

Jako że, większość moich osiągnięć naukowo-badawczych wiążących się z pobytem na Uniwersytecie w Johannesburgu dotyczy bezpośrednio publikacji włączonych w kanon prac habilitacyjnych, to mógłbym jednak wskazać na dwa ważne w mojej ocenie osiągnięcia, które nie stanowią bezpośredniego wkładu do habilitacji. Mianowicie:

- ★ w obrębie prowadzonych badań udało mi się określić w niskich temperaturach formowanie się stanu nielandauowskiej cieczy Fermiego dla związku $\text{Ce}_2\text{Rh}_3\text{Al}_9$ [P40], oraz
- ★ nieco później, już po powrocie do kraju, w oparciu o rozszerzenie uzyskanych wstępnych wyników doświadczalnych dla polikrystalicznego związku $\text{La}_5\text{Ni}_2\text{Si}_3$ udało mi się określić przyczyny formowania się stanu nadprzewodzącego. Z przeprowadzonych eksperymentów wynika, że występujący efekt nadprzewodnictwa ma charakter niejednorodny, tzn. wiąże się to z wystąpieniem trzech stopniowych przejść w oporności, zanim $\rho(T) = 0$, tj. osiągnięciu wyraźną granicę stanu nadprzewodnictwa w 0.45 K. Konsekwencją powyższego okazała się obecność fałszywego wkładu pochodzącego od fazy binarnej typu Ni-Si, na co wskazują badania analizy składu chemicznego za pomocą techniki mikroanalizy rentgenowskiej [P45].

Na trzeci etap składają się moje długoterminowe pobyty w Pradze na Uniwersytecie Karola (2 lata) oraz w Instytucie Fizyki Czeskiej Akademii Nauk (1 rok), gdzie prowadząc badania w różnych tematykach i współpracując z wieloma naukowcami (nie tylko z Czech) ugruntowałem swoją wiedzę z punktu widzenia wielu aspektów fizyki ciała stałego oraz zyskałem ogrom nowych doświadczeń potrzebnych w pracy naukowej. W tym miejscu chciałbym podkreślić, iż rozpoczynając w styczniu 2017 roku swoją pracę na Wydziale Matematyki i Fizyki Uniwersytetu Karola w Pradze w zespole kierowanym przez docenta Ladislava Havelę dowiedziałem się, że byłem jedynym wyłoniętym z grona ponad 20 chętnych aplikantów kandydatem, którego kandydatura na stanowisko postdoka została rozpatrzona pozytywnie.

Podczas dwóch lat spędzonych w grupie docenta Haveli brałem udział w kilku ciekawych projektach badawczych. Pierwszym postawionym przede mną zadaniem było przeprowadzenie pomiarów i interpretacji uzyskanych wyników w kontekście aspektów dotyczących transportu elektronowego i cieplnego (opór elektryczny, siła termoelektryczna i przewodnictwo cieplne) w związkach międzymetalicznych U-Mo z koncentracją Mo w przedziale 11-17 at.%, gdzie uran zachowuje fazę alotropową typu γ -U, tzn. regularnie centrowaną objętościowo *bcc*. Badania prowadziłem na próbkach uzyskiwanych w formie tzw. 'splatów', czyli stopów poddanych procesowi gwałtownego schłodzenia/hartowania. Uzyskane w ten sposób związki zachowują podstawowe cechy struktury krystalicznej jak ich lite odpowiedniki w formie polikrystalicznej, ale posiadają duży stopień nieporządku atomowego, co w konsekwencji może prowadzić do wystąpienia anomalnych, a zarazem ciekawych zachowań w pomiarach transportu elektronowego i cieplnego. Jako przykład można tu przytoczyć pojawiającą się w wyższych temperaturach ujemną wartość temperaturowego współczynnika rezystywności, $d\rho/dT < 0$. Efektem tych badań była prezentacja posterowa na międzynarodowej konferencji SCES'17 w Pradze oraz publikacja [P45].

W dalszej kolejności zajmowałem się równolegle dwoma tematami. Pierwszy z nich dotyczył badań własności fizycznych, takich jak: określenie struktury krystalicznej, własności magnetycznych, termodynamicznych oraz charakterystyk transportowych, zarówno w kontekście właściwości transportu elektronowego jak i cieplnego, wybranych związków uranowych poddawanych procesowi uwodorniania. Mój udział w tym projekcie skupiał się przede wszystkim na pomiarach ciepła właściwego, oporu elektrycznego, siły termoelektrycznej i przewodnictwa cieplnego oraz analizie i interpretacji uzyskanych wyników. Ostatecznie interesujące rezultaty zostały uzyskane dla fazy Lavesa UTi_2H_5 , którą udało się zsyntezować w postaci litej. Rezultaty wspólnej pracy zostały zaprezentowane na konferencji "The International Workshop on Dual Nature of f -electrons" we Wrocławiu w 2018 roku oraz opublikowane w artykule naukowym [P47].

Drugim wspomnianym tematem, którego byłem pomysłodawcą i koordynatorem, i nad którym pracowałem wspólnie z naukowcami z Uniwersytetu Karola jak również z Instytutu Fizyki Czeskiej Akademii Nauk było dokładne zbadanie własności krystalograficznych, magnetycznych, termodynamicznych i transportowych dwóch związków międzymetalicznych $LaPt_2Si_2$ i $NdPt_2Si_2$ otrzymanych w formie monokryształów za pomocą metody Czochralskiego. Głównym celem proponowanych badań było zbadanie i określenie natury występowania zjawiska fali gęstości ładunku w obu tych związkach. Badania koncentrowały się przede wszystkim na wyjaśnieniu przyczyn pojawienia się niestabilności strukturalnej (modulacji sieci atomowej), a w konsekwencji efektu modulacji w gęstości elektronowej w paśmie przewodnictwa i tym samym powstania szczeliny energetycznej przy poziomie Fermiego. Prace nad tą tematyką prowadziłem do końca trwania pobytu na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Karola, tj. do końca 2018 roku i kontynuowałem je po przeniesieniu się do Instytutu Fizyki Czeskiej Akademii Nauk do grupy docenta Jiříego Hejtmánka, gdzie dalej przez kolejny rok od stycznia 2019 do końca grudnia 2019 roku kontynuowałem mój staż podoktorski ściśle współpracując z docentem Havelą i naukowcami z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Karol. Wspólnym rezultatem prowadzonych badań są dwie opublikowane prace [P48 i 49].

**7 KOPIE DOKUMENTÓW POTWIERDZAJĄCE PRYZNANE STYPENDIA/ZATRUDNIENIE
LUB GRANTY W ZAGRANICZNYCH JEDNOSTKACH NAUKOWYCH**

.....
Michał Felkowski

(podpis wnioskodawcy)



UNIVERSITY of JOHANNESBURG
FACULTY of SCIENCE
DEPARTMENT of PHYSICS

March 12, 2012

Dear Dr. Falkowski

AWARD OF POST-DOCTORAL FELLOWSHIP

I am pleased to offer you a Postdoctoral Research Fellowship in the Department of Physics of the Faculty of Science at the Auckland Park Campus of the University of Johannesburg (UJ). The Fellowship is intended to provide you with an opportunity to join our team in conducting research in Experimental Physics, and to further develop your skills and gain research experience. The Fellowship and all research matters related thereto shall be supervised by Prof AM Strydom. The Fellowship is granted by the University of Johannesburg, and is offered for an initial period of one calendar year. The starting date of the Fellowship shall be by mutual agreement between yourself and your Supervisor. Renewal of the Fellowship for a second year of tenure beyond the first 1-year term shall be considered subject to the following:

1. Satisfactory progress on your research project, as determined by your Supervisor on reasonable grounds.
2. Constructive integration into the research group of your Supervisor, as determined by your Supervisor on reasonable grounds.
3. Availability of funds.

The total Fellowship grant for the first year amounts to R [REDACTED] which will be paid by electronic transfer to you upon commencement of your Fellowship at UJ, in twelve equal monthly payments.

The Fellowship grant is non-taxable. It is to be used at the sole discretion of yourself as the grantholder, but is intended to assist in meeting your monthly travel, accommodation and subsistence expenses. As the grantholder, you are responsible for meeting your

travel, accommodation, and subsistence expenses as well as all other incidental expenses, and for making suitable arrangements in this regard.

Further funding for the purpose of attending and participation at local and international subject conferences shall be made available on merit where, for instance, suitable research outputs have been generated and where it is deemed desirable to present such results at conferences and professional forums.

Research supplies, materials and experimental consumables for your laboratory work shall be made available to you. These expenses fall outside of the confines of this Fellowship grant.

The Research Office at UJ will provide guidance in becoming acquainted with student life at UJ in general, with your registration and related formalities, as well as to help familiarize yourself with matters related to accommodation, travel and subsistence while tenured at UJ.

Your responsibilities during tenure of this Fellowship shall be to integrate in a constructive manner in order to build research in the group of your Supervisor, to conduct research in an independent, innovative and learned manner, to generate scholarly results from your research in the form of international, peer-reviewed publications, to provide mentorship to your peers and fellow students where appropriate and to participate in research projects of postgraduate students in the group of your Supervisor. You will furthermore be expected to be involved in general laboratory and research administrative matters such as managing and keeping stock of laboratory consumables, and to participate in generating research project proposals and reporting.

You are informed herewith that Postdoctoral Fellowship grantholders are expected to provide up to 4 hours of service per week to the Physics Department without further remuneration. This service may take the form of tutoring or practical demonstration to undergraduate student classes, or lecturing assistance as may be determined suitable by your Supervisor and by the Head of the Physics Department. The duties that you may be assigned as part of this service shall be of a nature that is conducive to broadening your research experience and to build your academic stature in general.

It is a requirement of Postdoctoral Fellows at UJ that they should provide proof of membership of an approved Medical Aid scheme at initiation of tenure, and which membership shall be the responsibility of the Postdoctoral Fellow to maintain for the duration of the Fellowship.

This offer of a Postdoctoral Fellowship does not constitute an employment relationship between yourself and UJ, nor does it imply that an offer of employment shall be made to

you by UJ in the future. This offer presents no basis for extending an offer of a Postdoctoral Fellowship or any other reward-bearing relationship with UJ.

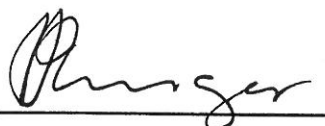
TERMINATION OF FELLOWSHIP

A period of 30 (thirty) calendar days shall serve as notice period for termination of the Fellowship prior to completion of the agreed period of one calendar year by either the Postdoctoral Fellowship grantholder or the Supervisor, or alternatively a period shorter than 30 days by mutual agreement between the Fellowship grantholder and the Supervisor. The notice period shall be recorded and placed into effect by providing written notice by either of the two parties.

We hereby kindly invite you to consider the terms of this Offer and to signify your acceptance of the Fellowship by returning a signed copy of the Offer to this office. Any further information related to the Offer or the conditions of service as part of the Postdoctoral Fellowship will gladly be furnished. Unless you indicate that there are further questions that you wish to raise related to this Offer, the Offer shall remain valid for a period of 2 (two) weeks following the date of this document.

We look forward to welcoming you to the Faculty of Science at the University of Johannesburg, and to becoming a member of our dynamic and enthusiastic team of researchers.

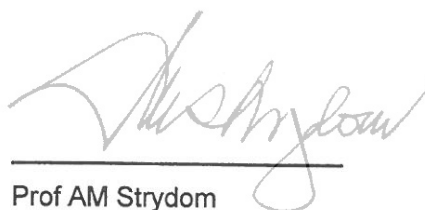
Yours sincerely,



Prof IC Burger

Executive Dean of Faculty of Science

Date: 10 April 2012



Prof AM Strydom

HOD: Department of Physics

Date: April 11, 2012

Acceptance of offer: Michał Falkowski

Dr. M Falkowski

Postdoctoral Fellowship Grantholder

Date: 15.03.2012



As from: P O Box 30538
Tokai
7966
South Africa
Tel: +27 (0) 21 712 7221
Mobile SMS only: +27 (0) 76 593 8625
Fax to Email: + 27 (0) 86 614 5915
Email: postdocadmin@leonfoundation.co.za

8 October 2013

To: Dr Michal Falkowski

Dear Dr Falkowski

CLAUDE LEON FOUNDATION POSTDOCTORAL FELLOWSHIP 2014 - 2015

I am delighted to inform you that you have been awarded a Claude Leon Foundation Postdoctoral Fellowship.

The Fellowship is for two years commencing in January 2014 and is for R [REDACTED] per annum. The Fellowship will lapse if it is not taken up within 12 months of the award.

- The award cannot be held with any other salary or monetary award without the permission of the Trustees.
- Any applicant who has applied to both the Claude Leon Foundation and *National Research Foundation* must make a decision at the time of any Claude Leon Foundation award as to whether or not they will accept the Claude Leon Foundation award and withdraw from the National Research Foundation award. If the Claude Leon Foundation award is accepted the Foundation requires such awardees to withdraw their applications to *National Research Foundation* and **send a copy the letter of withdrawal to the Claude Leon Foundation.**
- An awardee who has not completed his/her PhD at the time the Fellowship is offered must have at least submitted the PhD thesis by the end of the calendar year in which the offer is made. In those circumstances the Foundation will require written assurance from the applicant's PhD supervisor that the PhD thesis has been submitted and there is a reasonable expectation that the doctoral degree will be awarded.
- Payment of both the first and second year's funding will be made in two instalments dependent on the date on which you start. This is usually in January. The payment of the first instalment would then be made to the host institution in January, the second instalment in July. You will be informed by e-mail once this has been done and you are requested to advise the Foundation once you have accessed the funds.
- The Fellowship is to be used to allow you to carry out the research project as outlined in your application.
- Entirely at the discretion of the Foundation, one economy class return flight may be awarded to those coming from outside South Africa. After agreement by the Foundation, flights are to be arranged through our travel agent at Club Corporate in Cape Town, Somaya Abdurahman **somaya@corporate1.co.za**

TRUSTEES:

William Frankel OBE (Chairman), Geoff Budlender, James Inglis,
Horst Kleinschmidt, Mary Metcalf, Rick Menell, William Nasson, Siphos Pityana,
Mike Rosholt, Stuart Saunders, Patricia Wallington, David Woods, Nan Yeld,
Brian Yule
<http://www.leonfoundation.co.za/>
9665723

Registered in South Africa No.: P436/63

Should you be coming from outside South Africa, please consult the institution where you will be based for information on the **type of visa** that will be required as Fellows are registered differently at different institutions. Most Fellows come in on a *Visitor's Visa* but **you must ensure** that this is correct for your institution. The institution where you will be based will also issue you with a letter for the Embassy in your country. Please make contact with them as soon as possible. Your supervisor should be able to assist you with this.

- International conference travel grant of a maximum of R25 000.00: this grant is for attendance at an international conference at some time during the **second year** for the purpose of **presenting** a paper or poster.
- A satisfactory progress report by you and your supervisor, signed by the institution's authorities, must be submitted to and approved by the Foundation before the commencement of the second year of Fellowship.
- It is a condition of the award that a comprehensive report on research funded by the Foundation be prepared by you and your supervisor and submitted within three months of the completion of your Fellowship.

Please will you let us have your **written acceptance** of this award sent to our email address: postdocadmin@leonfoundation.co.za by **latest 15th November 2013**.

We also require that your supervisor, who will receive a copy of this letter, confirm in writing that all the facilities and additional funds necessary for you to carry out your research are available.

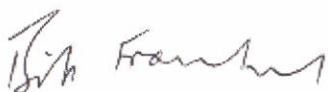
Please remember to monitor the Foundation's website <http://www.leonfoundation.co.za/postdoctoral.htm> throughout your tenure as all changes to Fellowship conditions appear on the website.

It is vital that you familiarize yourself with the **Guidelines, Terms and Conditions** of the Foundation. These are to be found on: <http://www.leonfoundation.co.za/postdoctoral-guidelines.htm> **Please note that these Guidelines are updated from time to time.**

By accepting the award of this Fellowship you agree to comply fully with the Foundation's terms and conditions attached.

Please note that the Foundation office is moving and the telephone number change to 27 21 789 0634. This number will be operational from **23 December 2013**. The Foundation office will be closed from 13 to 23 December 2013.

Yours sincerely



W H Frankel
Chairman

cc Supervisor
Postgraduate, Research or Finance Office

TRUSTEES:

William Frankel OBE (Chairman), Geoff Budlender, James Inglis,
Horst Kleinschmidt, Mary Metcalf, Rick Menell, William Nasson, Siphos Pityana,
Mike Rosholt, Stuart Saunders, Patricia Wallington, David Woods, Nan Yeld,
Brian Yule
<http://www.leonfoundation.co.za/>
9665723

Registered in South Africa No.: P436/63



Department of Condensed Matter Physics
Faculty of Mathematics and Physics
Charles University
Ke Karlovu 3
121 16 Prague 2
The Czech Republic

Dr. Michal FALKOWSKI
Institute of Molecular Physics
Polish Academy of Sciences
Smoluchowskiego 17,
Poznan, Poland

November 28, 2016

Dear Dr. Falkowski,

It is my pleasure to announce you that your application was successful and you have been selected for the position of a post-doc supported from the Charles University in the framework of the Institutional Development Plan. The project assumes that the support is for the period 1.1. 2017- 31.12. 2018. The second year will be provided provided the evaluation for 2017 is successful.

With best regards

Doc.Dr. Ladislav Havela, CSc.

A handwritten signature in dark ink, likely belonging to Doc.Dr. Ladislav Havela, CSc. The signature is stylized and cursive, with a prominent initial 'L' and 'H'.

Dr. Ladislav Havela, assoc.prof.
Department of Condensed Matter Physics
Charles University
Ke Karlovu 5
12116 Prague 2
The Czech Republic
havela@mag.mff.cuni.cz
phone: +420-951551351



UNIVERZITA KARLOVA
V PRAZE

Vážený pan
Prof. RNDr. Jan Kratochvíl, CSc.
děkan
Matematicko-
fyzikální fakulta UK
Ke Karlovu 3
121 16 Praha 2

V Praze dne 8. 11. 2016
Č. j. UKRUK/11439/2016/V.
Vyřizuje: Micková/307

Vážený pane děkane,

na základě doporučení univerzitní komise a z rozhodnutí rektora UK prof. MUDr. Tomáše Zímy, DrSc., MBA byly Vaší fakultě schváleny předložené návrhy na pobyt vědeckých pracovníků

- Michal FALKOWSKI
- Stefano POZZA

Adrien MAILLARD byl schválen jako **náhradník**.
Návrh pracovníka: **Hasmik OSIPYAN** byl **zamítnut**.

Rektorát Univerzity Karlovy uvolní měsíčně finanční příspěvek za účelem podpory výše jmenovaných zahraničních post-doc pracovníků na UK v úhrnné částce [] - Kč/os., z toho částka ve výši [] - Kč je určena na mzdu a částka ve výši [] - Kč je určena na pojistné (zdravotní a sociální), které je povinen hradit zaměstnavatel. Finanční prostředky pro jmenované zaměstnance Vám budou poukazovány v období od 1. 1. 2017 do 31. 12. 2018. Tuto částku prosím vyplatit zahraničnímu pracovníkovi spolu s Vaším příspěvkem na mzdu.

Finanční příspěvek od nás obdrží Vaše fakulta na základě Vámi vystavené vnitrouniverzitní žádosti na částku výše uvedenou; žádost bude obsahovat *jméno vědeckého zaměstnance, číslo jeho pracovní smlouvy a označení odboru RUK: Univerzita Karlova, Mgr. Marie Micková OZV RUK, a dále měsíc, za který je mzda, na kterou se příspěvek žádá a poukazuje, vyplácena, a zdroj krytí – tj. z Institucionálního rozvojového plánu na rok 2017 za účelem Podpory post-doc zahraničních pracovníků na UK* (Formulář žádosti přílohou).

Pro získání finančního příspěvku na mzdu za měsíc prosinec 2017 je nutné, abyste vnitrouniverzitní žádost o finanční příspěvek podali nejpozději do 10. 12. 2016, aby Vám mohly být finanční prostředky připsány na Váš fakultní účet nejpozději k 31. 12. běžného roku.

Finanční příspěvek bude vyplácen obdobně i v roce 2018. UK opět zahrne projekt *Podpory post-doc zahraničních pracovníků na UK* do Institucionálního rozvojového plánu MŠMT ČR. V tomto případě prosím o sdělení pokud možno do konce měsíce ledna 2017, zda termín pobytu od 1. 1. 2017 do 31. 12. 2018 bude dodržen.

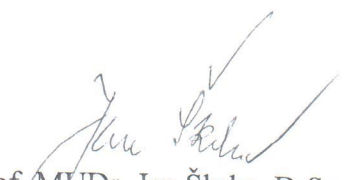
Po skončení kalendářního roku musí fakulta nejpozději do 15. 1. následujícího roku doručit potvrzení o naložení s poukázaným příspěvkem – tzv. Prohlášení děkana. Toto prohlášení bude dále doručeno nejpozději do 15. dne následujícího měsíce v případě ukončení pracovní smlouvy vědeckého pracovníka, na kterého je příspěvek poskytován (Formulář prohlášení přílohou).

V roce 2017 pokračuje zasílání finančního příspěvku pro:

- **Sayeh RAYABI** (doba pobytu od 1. 3. 2016 do 28. 2. 2018)
- **Matas ŠILEJKIS** (doba pobytu od 1. 1. 2016 do 31. 12. 2017)

Byl bych rád, vážený pane děkane, kdybyste mi mohl po ročním pobytu zahraničních výzkumníků poslat stručnou zprávu o jejich působení a výsledcích na pracovišti. Po ukončení jejich dvouletého pobytu pak prosím o zprávu závěrečnou.

Se srdečným pozdravem,


Prof. MUDr. Jan Škrha, DrSc., MBA
prorektor pro zahraniční vztahy a mobilitu UK

Příloha: 1. Žádost o uvolnění prostředků z IRP MŠMT ČR
2. Prohlášení děkana fakulty/ ředitele součásti

Kopie:

prof. RNDr. Ladislav Havela, CSc. – Katedra fyziky kondenzovaných látek, MFF UK
prof. Ing. Zdeněk Strakoš, DrSc. – Katedra numerické matematiky, MFF UK
prof. RNDr. Roman Bartán, Ph.D. – Katedra teoretické informatiky a matematické logiky, MFF UK
doc. RNDr. Tomáš Skopal, Ph.D. – Katedra softwarového inženýrství, MFF UK
Ing. Dana Lanková – vedoucí hospodářského odd. MFF UK
Vědunka Skálová – ekonomický odbor RUK
Mgr. Milada Menšíková – vedoucí zahraniční odd. MFF UK

Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i.

sídlo: Na Slovance 1999/2
182 21 Praha 8

IČ: 68378271
zastoupený:
ředitelem **RNDr. Michaelem Prouzou,**
Ph.D.

dále jen „Zaměstnavatel“
a
Ing. Michal Falkowski, Ph.D.

**Institute of Physics of the Academy of Sciences
of the Czech Republic, v. v. i.**

with its registered office at:

Na Slovance 1999/2,
182 21 Prague 8

Identification Number: 68378271
represented by:

RNDr. Michael Prouza,
Ph.D.

(hereinafter referred to as the “Employer”)
and

Ing. Michal Falkowski, Ph.D.

datum narození: **21. 09. 1979**

osobní číslo: **24149.001**

dále jen „Zaměstnanec“
č. j.: **756/2018/AL-EU**

uzavírají tuto

pracovní smlouvu:

- 1) Zaměstnanec bude u Zaměstnavatele zaměstnán podle této pracovní smlouvy jako **V5 – Vědecký pracovník.**
- 2) Místo výkonu práce: **Praha**
Pravidelné pracoviště Zaměstnance: **Praha**
- 3) Den nástupu do práce: **01. 01. 2019**
- 4) Pracovní poměr se sjednává na dobu určitou do **31. 12. 2019.**
- 5) Pracovní poměr se sjednává se zkušební dobou v délce **tří měsíců.**
- 6) Délka stanovené týdenní pracovní doby činí **40 hodin** (tj.: „**1,0 úvazek**“).
- 7) Rozvržení pracovní doby je stanoveno kolektivní smlouvou a vnitřním předpisem.

Date of birth: **21. 09. 1979**

Personnel Number: **24149.001**

(hereinafter referred to as the “Employee”)

r.n.: **756/2018/AL-EU**

are hereby concluding this

Employment Contract:

- 1) The Employee shall be employed by the Employer in accordance with this Employment Contract as **V5 – Scientist.**
- 2) The employment tasks shall be performed at the Employer’s worksites: **Praha**. The regular Employer’s workplace: **Praha.**
- 3) The employment start date is: **01. 01. 2019**
- 4) The employment relationship is negotiated for a fixed length of time **31. 12. 2019.**
- 5) The employment relationship is negotiated with a trial period of **three months.**
- 6) The weekly working time is **40 hours** per week (i.e.: “**1,0 FTE**”).
- 7) The work schedule is established on the basis of the collective agreement and internal rules.

8) Délka dovolené je 5 týdnů v případě pracovní doby v rozsahu 40 hodin týdně. Při zkrácené týdenní pracovní době se úměrně krátí i délka dovolené.

9) Mzda Zaměstnance je určena mzdovým výměrem.
Způsob odměňování a splatnost mzdy upravuje vnitřní mzdový předpis Zaměstnavatele.

10) Mzda bude vyplácena na jeden účet Zaměstnance vedený u českého peněžního ústavu, jehož číslo se Zaměstnanec zavazuje sdělit Zaměstnavateli nejpozději do 1 týdne ode dne vzniku pracovního poměru.

11) Zaměstnanec je povinen při výkonu práce dle této pracovní smlouvy

- a) plně využívat pracovní doby ke kvalitnímu, hospodárnému a včasnému plnění zadaných pracovních úkolů,
- b) řídit se pokyny vedoucího,

c) prohlubovat svoji kvalifikaci účastí na školení a studiu dle pokynů Zaměstnavatele tak, aby byl schopen vykonávat sjednanou práci s ohledem na měnící se nároky na pracovní pozici dle této pracovní smlouvy,

d) zdržet se jakéhokoli jednání, které by bylo v rozporu s oprávněnými zájmy Zaměstnavatele,

e) dbát na zachování dobrého jména Zaměstnavatele,

f) zachovávat mlčenlivost o všech skutečnostech, o nichž se dozví při výkonu zaměstnání a které v zájmu Zaměstnavatele nelze sdělovat jiným osobám, a to i po skončení pracovního poměru,

g) nešířit informace osobního charakteru týkající se jiných Zaměstnanců Zaměstnavatele,

h) počínat si tak, aby nedocházelo ke škodám na zdraví, majetku ani k bezdůvodnému obohacení a v případě hrozící škody upozornit na škodu nadřízeného vedoucího,

8) The yearly holiday is 5 weeks in case of 40 working hours per week. At shortened working hours the holiday is shortened proportionally.

9) The Employee's salary is established on the basis of Salary Determination. The means of remuneration and the due date of salary follow internal regulations.

10) The salary shall be paid to one account maintained by the Employee at a Czech financial institution. The Employee undertakes to inform the Employer of the correct bank account number by no later than one week after the employment start date.

11) While performing work tasks in accordance with this Employment Contract, the Employee is obligated to:

- a) use the full work period to complete assigned work tasks at a high level of quality, in economical and timely manner;
- b) follow the supervising Employee's instructions;

c) strengthen his/her qualifications by participating in training and educational studies according to the Employer's instructions in order to be able to perform the negotiated employment tasks with regard to changing demands on the employment position in accordance with this Employment Contract;

d) refrain from acting in any manner that would be in conflict with the Employer's justified interests;

e) ensure that the Employer's good reputation is maintained;

f) maintain the confidentiality of all facts and information that he/she becomes familiar with while performing employment tasks and that, in the Employer's interest, cannot be provided to any third parties; this obligation remains in effect even after the employment relationship has been terminated;

g) not disseminate any information of a personal nature that pertains to any other Employees of the Employer's;

h) act in a manner that does not result in damage to health or property or in unjustified enrichment and, if there is a threat of damage, inform his/her managing superior; and

- i) podrobit se lékařským prohlídkám u zdravotního zařízení podle vnitřních předpisů Zaměstnavatele,
- j) dodržovat Etický kodex výzkumných pracovníků v Akademii věd České republiky dostupný na <http://www.avcr.cz/cs/o-nas/pravni-predpisy/eticky-kodex-vyzkumnych-pracovniku-v-av-cr/>.

12) V oblasti ochrany a nakládání s předměty práv duševního vlastnictví, důvěrnými informacemi a informacemi majícími povahu obchodního tajemství je Zaměstnanec v souvislosti s výkonem práce dle této pracovní smlouvy povinen

- a) chránit průmyslová, autorská i další obdobná (například práva k know-how) práva Zaměstnavatele, jiných zaměstnanců, jako i třetích osob, k výsledkům vědecké a výzkumné činnosti, která již existují nebo která v budoucnu teprve vzniknou,
- b) nesdělovat třetím osobám bez souhlasu Zaměstnavatele důvěrné informace a informace mající povahu obchodního tajemství Zaměstnavatele, zejména informace týkající se výsledků vědecké a výzkumné činnosti vykonávané u Zaměstnavatele nebo postupů, které k nim vedly, ani neumožnit přístup třetích osob k takovým informacím, a to do doby zveřejnění těchto výsledků nebo postupů Zaměstnavatelem,
- c) písemně informovat Zaměstnavatele o shodné vědecké, výzkumné nebo pedagogické činnosti, která oborově nebo věcně souvisí s druhem práce Zaměstnance vymezeným v této smlouvě a kterou vykonává ve prospěch jiných zaměstnavatelů, nebo samostatně mimo pracovní nebo obdobný poměr,
- d) za účelem efektivní kontroly a výkonu práv dle zvláštních předpisů¹ bez zbytečného odkladu písemně informovat Zaměstnavatele o nahlášení vzniku předmětu průmyslových práv k výsledkům, které oborově nebo věcně souvisí s druhem práce Zaměstnance vymezeným v této smlouvě, jinému Zaměstnavateli z titulu jiného pracovního nebo obdobného poměru, nebo o

- i) undergo medical examinations at the applicable healthcare facilities in accordance with the Employer's internal rules
- j) observe the Code of Ethics for Researchers of the Czech Academy of Sciences available on the website - <http://www.avcr.cz/en/about-us/legal-regulations/code-of-ethics-for-researchers-of-the-czech-academy-of-sciences/index.html>.

12) In the area of protection and treatment of objects protected by intellectual property rights, confidential information and information of a trade-secret nature, the Employee is obligated to do the following while performing work tasks in accordance with this Employment Contract:

- a) protect any industrial, copyright and other similar rights (e.g. rights to know-how) of the Employer, other Employees and any third persons to the results of scientific and research activities that already exist or shall arise in the future;
- b) refrain from disclosing, without the Employer's prior approval, confidential information of trade-secret nature belonging to the Employer to any third person, in particular information concerning the results of scientific and research activities performed in the Employer's facilities or procedures leading to the results, and to prevent any third person from accessing such information, until these results and procedures are published by the Employer;
- c) notify the Employer in writing about any coincident scientific, research or pedagogic work related to the Employee's work tasks defined in this Employment Contract in terms of subject area or work content that the Employee performs for other employers on the basis of another working or similar relationship, or independently without any working or similar relationship;
- d) notify the Employer in writing, without unnecessary delay, that the Employee announced to another employer the emergence of industrial rights to the results that are related to the Employee's work tasks defined in this Employment Contract in terms of subject area or work content on the grounds of other working or similar relationship, or that the Employee enforced a formal protection of such

¹ Např. § 9 a 10 zákona č. 527/1990 Sb., o vynálezech a zlepšovacích návrzích, v platném znění

samostatném uplatnění formální ochrany takových práv; v rámci této písemné informace postačí stručná a obecná informace, která Zaměstnavateli umožní posoudit, zda mu v souvislosti s tímto výsledkem a pracovním poměrem dle této smlouvy nevznikla práva k takovým výsledkům,

e) dodržovat vnitřní předpisy Zaměstnavatele upravující oblast ochrany a nakládání s předměty práv duševního vlastnictví, důvěrnými informacemi a informacemi majícími povahu obchodního tajemství.

Zaměstnanec bere na vědomí, že porušení kterékoliv z povinností dle tohoto článku smlouvy může být považováno za porušení povinnosti vyplývající z právních předpisů vztahujících se k Zaměstnancem vykonávané práci.

13) Další povinnosti Zaměstnance jakož i jeho práva a pracovní podmínky, stejně tak povinnosti a práva Zaměstnavatele stanoví zákoník práce, pracovněprávní předpisy a kolektivní smlouva uzavřená mezi ZO OSPVV a Zaměstnavatelem.

14) Zaměstnanec bere na vědomí, že v průběhu doby trvání pracovního poměru je povinen podrobit se atestační zkoušce. V případě, že výsledek této zkoušky prokáže nezpůsobilost Zaměstnance k vědecké činnosti dle této smlouvy, je Zaměstnavatel oprávněn ukončit pracovní poměr výpovědí.

15) Zaměstnanec souhlasí s tím, aby jej Zaměstnavatel vysílal na pracovní cesty v tuzemsku i do zahraničí.

16) Zaměstnanec souhlasí s tím, aby Zaměstnavatel zpracovával jím poskytnutá data obsažená v osobním dotazníku pro účely personální činnosti, pro plnění úkolů uložených zákonem, a dále pro účely projektů, na kterých se Zaměstnanec podílí, a to po dobu nezbytně nutnou zajištění práv a povinností plynoucích z pracovního poměru a k jeho navázání, jakož i po dobu vyplývající z podmínek poskytovatelů dotace, v případě projektů, na kterých se

rights as an individual; the written notice should contain brief and general information that will allow the Employer to evaluate whether this result and employment relationship as defined in this Employment Contract do not indicate the emergence of rights to such results on the side of the Employer;

e) meet the Employer's internal requirements concerning the area of protection and treatment of objects protected by intellectual property rights, confidential information and information of trade-secret nature.

The Employee acknowledges that violation of any obligation defined in this section of the Employment Contract can be considered the violation of obligations following from legal regulations related to the work tasks performed by the Employee.

13) The Employee's additional obligations, as well as his/her rights and employment conditions, together with the Employer's rights and obligations are defined by the Labor Code, legal employment regulations and the collective agreement concluded between the Basic Organization of the Trade Union of Workers in Science and Research (ZO OSPVV) and the Employer.

14) The Employee is aware that he/she must undergo an attestation examination in the course of the employment relationship. If the results of examination reveal that the Employee is not competent to perform scientific activities in accordance with this Employment Contract, the Employer has the right to terminate the employment relationship through dismissal.

15) The Employee agrees that s/he shall be sent by the Employer on both domestic and foreign business trips.

16) The Employee agrees that the Employer shall process the data provided by the Employee in the personal questionnaire for the purposes of personnel-related activities, performance of the tasks assigned by law, and further for purposes of projects in which the Employee is involved, for a period of time that is necessary to ensure the rights and obligations following on from the employment relationship and establishing this relationship, as well as for the period resulting from conditions of

Zaměstnanec podílí.

17) Zaměstnanec prohlašuje, že písemnosti pro něj určené může Zaměstnavatel Zaměstnanci doručovat v ČR na tuto adresu:

Hornoměřolupská 527/103, Praha 10

Zaměstnanec se zavazuje, že v případě změny adresy pro doručování Zaměstnavateli písemně sdělí adresu aktuální, a to ve lhůtě 10 dnů ode dne, kdy ke změně došlo.

18) Zaměstnanec potvrzuje svým podpisem, že před uzavřením této smlouvy se seznámil s právními a bezpečnostními předpisy k zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví při práci, s vnitřními předpisy Zaměstnavatele pro oblast ochrany a nakládání s předměty práv duševního vlastnictví, důvěrnými informacemi a informacemi majícími povahu obchodního tajemství a požární ochrany a s kolektivní smlouvou, jakož i s vnitřními předpisy Zaměstnavatele uvedenými v této smlouvě. Vnitřní předpisy Zaměstnavatele jsou rovněž k dispozici na následující webové stránce Zaměstnavatele - <https://www.fzu.cz/pro-zamestnance/reditel/vnitрни-predpisy-fzu>.

19) Tato smlouva byla vyhotovena v českém a anglickém znění ve dvou vyhotoveních, z nichž po jednom obdrží každá ze smluvních stran. V případě rozporu mezi anglickým a českým zněním této pracovní smlouvy má české znění této smlouvy přednost před anglickým zněním.

V Praze dne 19. 12. 2018

providers of subsidy in case of projects, in which the Employee is involved.

17) The Employee declares that any documents destined to her/him can be delivered by the Employer to the following address in the Czech Republic:

Hornoměřolupská 527/103, Praha 10

In case of a change of the delivery address the Employee undertakes to notify the Employer of the updated address in writing, and to do that within 10 days from the date of the change

18) By signing the Employment Contract the Employee confirms that prior to concluding the contract s/he familiarized herself/himself with legal and safety regulations aimed at occupational safety and health protection, with the Employer's internal regulations related to the area of protection and treatment of objects protected by intellectual property rights, confidential information and information of trade-secret nature, to the area of fire protection, and with collective agreement, as well as with internal regulations of the Employer mentioned in this contract. Internal regulations of the Employer are also available on the following website of the Employer - <https://www.fzu.cz/pro-zamestnance/reditel/vnitрни-predpisy-fzu>.

19) This Contract is made in Czech and English language in two copies of which each contractual party shall receive one. In case of a discrepancy between English and Czech wording of this Employment Contract, the Czech version of this contract shall have the priority over the English language version.

Prague, dated 19. 12. 2018

Zaměstnanec/Employee: *Falkner*

Zaměstnavatel/Employer: *M. R.*

Fyzikální ústav AV ČR
veřejná výzkumná instituce
182 21 Praha 8, Na Slovance 2
- 16 -