

Dr hab. Bartłomiej Andrzejewski, prof. instytutu
Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk
Ul. Mariana Smoluchowskiego 17
60-179 Poznań



Poznań, 22 września 2020 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Zuzanny Ryżyńskiej
“Synthesis and physical properties of selected intermetallic endohedral cluster compounds”

Rozprawa doktorska mgr inż. Zuzanny Ryżyńskiej, którą miałem możliwość recenzować, została wykonana na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej pod kierunkiem promotora Prof. dr. hab. inż. Tomasza Klimczuka. Promotorem pomocniczym rozprawy był dr inż. Michał Winiarski. Tematyka rozprawy dotyczy metod otrzymywania, badań właściwości fizycznych oraz poszukiwań nadprzewodnictwa w bardzo ciekawej grupie materiałów, jakimi są związki międzymetaliczne zbudowane z klastrow endoedrycznych typu Franka-Kaspera.

Fazy Franka-Kaspera, zwane również fazami topologicznie ciasno upakowanymi, są jedną z największych grup związków międzymetalicznych, znanych ze swojej złożonej struktury krystalograficznej oraz różnorodnych właściwości fizycznych. Wiele z tych związków nie zostało jeszcze wystarczająco dobrze poznanych, co czyni podjętą przez Doktorantkę tematykę szczególnie atrakcyjną i perspektywiczną. O aktualności zagadnień omawianych w niniejszej rozprawie świadczy również fakt, że wyniki uzyskane przez Doktorantkę zostały już opublikowane w kilku prestiżowych czasopismach: L.C. Srivichitranond i inni, *Superconductivity in a new intermetallic structure type based on endohedral TaIr₇Ge₄ clusters*, Phys. Rev. B. 95 (2017) 174521; Z. Sobczak i inni, *Superconductivity in the intermetallic compound Zr₅Al₄*, EPL Europhys. Lett. 127 (2019) 37005; Z. Ryżyńska i inni, *RuAl₆ – an endohedral aluminate superconductor*, Chem. Mater. (2020); Z. Ryżyńska i inni, *Single crystal growth and physical properties of MCo₂Al₉ (M= Sr, Ba)*, J. Solid State Chem. (2020) 121509.

Przechodząc do oceny formalnej rozprawy mogę stwierdzić, że posiada ona klasyczny układ tekstu, zredagowana została w języku angielskim i uzupełniona krótkim streszczeniem w języku polskim. Zasadniczą część liczącej 115 stron rozprawy stanowi 10 rozdziałów poprzedzonych przez streszczenie oraz krótkie omówienie celu pracy. Rozprawę kończy bogata bibliografia zawierająca 158 pozycji literaturowych, po której umieszczono spis rysunków oraz spis tabel.

Cel pracy został przedstawiony, niestety, nieco lakonicznie. Doktorantka nie omówiła bowiem wyczerpująco celów szczegółowych, hipotez, motywacji do podjęcia danej tematyki badawczej, nie przedstawiła też pytań, na które pragnęła zapewne odpowiedzieć podczas jej realizowania. Niewiele znalazłem również informacji na temat przyjętego zakresu pracy. Szkoda, że tak się stało, gdyż właściwie określony na początku cel pracy oraz jej zakres są jedynymi z najważniejszych elementów rozprawy, bardzo ułatwiającymi jej późniejszą redakcję. Cele szczegółowe oraz hipotezy badawcze pozwalają natomiast zwrócić uwagę czytelnika na najbardziej istotne zagadnienia występujące w rozprawie.

W krótkim *Wstępie (Introduction)* stanowiącym pierwszy, właściwy rozdział pracy Doktorantka bardzo zwięźle omawia strukturę krystaliczną związków zbudowanych z klasterów endoedrycznych, ich stabilność, a także nadprzewodnictwo endoedrycznych związków galu. Wiele podstawowych informacji dotyczących badanych związków, które mogłyby znaleźć się w tym rozdziale, zostało zawartych w dalszej części rozprawy poświęconej badaniom własnym wykonanym przez Doktorantkę. Postępowanie to jest o tyle uzasadnione, że bezpośrednio przed omówieniem wyników uzyskanych dla kolejnych struktur endoedrycznych, czytelnik pracy ma możliwość zapoznania się z wcześniejszym stanem wiedzy. Z drugiej strony, utrudnia ono nieco właściwą ocenę wkładu Doktorantki do rozwoju danej dziedziny wiedzy, gdyż jej oryginalne dokonania sąsiadują z osiągnięciami innych autorów.

Poza omówionym już powyżej *Wstępem*, w skład zasadniczej części rozprawy wchodzi rozdział dotyczący sposobów syntezy oraz metod charakteryzacji otrzymanych związków (*Experimental*). Tytuły następnych rozdziałów nawiązują do nazw kolejno badanych związków międzymetalicznych złożonych z endoedrycznych klasterów zawierających aluminium lub gal, tzn. $RuAl_6$, Zr_5Al_4 , Os_4Al_{13} , $PdGa_5$, M_2Al_9 ($M=Co, Rh, Ir$), MCo_2Al_9 ($M=Sr, Ba, Eu$) oraz $RE_3Ni_5Al_{19}$ ($RE=Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$). Prezentują one oryginalne wyniki Doktorantki. Tę część rozprawy kończy krótki rozdział zawierający posumowanie oraz wnioski.

Kompozycja tekstu, z wyjątkiem moich zastrzeżeń dotyczących *Wstępu* jest logiczna oraz uzasadniona merytorycznie. Pod względem graficznym praca przygotowana została starannie, tekst jest czytelny a rysunki wykonane w odpowiedniej jakości. Język angielski, w którym zredagowano rozprawę jest zrozumiały i precyzyjny, chociaż w jej tekście czasami znaleźć można błędy stylistyczne lub edytorskie, których przykłady przytaczam poniżej:

strony 8 i 9; Doktorantka określając struktury badanych związków używa przymiotników "complex" i "complicated" jak synonimów. *Proszę, aby Doktorantka wyjaśniła różnicę pomiędzy tymi terminami.*

strona 11; zamiast "standardless analysis" powinno być "standard analysis",

strona 19; użyto terminu "resistivity studies". Termin "study" odnosi się do rozległego programu badań, a nie do zwykłych pomiarów wielkości fizycznej. W tym przypadku lepszym wyrażeniem byłoby "resistivity measurements". Z kolei, zamiast zwrotu "literary description" powinno być "description in literature", natomiast wyrażenie "superconductivity critical temperature" jest niepoprawne i powinno być zastąpione przez "superconducting critical temperature".

strona 38; zamiast "fitted to equation 30" winno być "fitted with equation 30". W tym przypadku Doktorantka użyła odmiany brytyjskiej czasownika "fitted" podczas gdy w reszcie tekstu konsekwentnie występuje odmiana amerykańska "fit",

strona 60; zdanie "The deviation from linearity..." występuje dwukrotnie,

strona 69; zamiast "subtracting to" powinno być "subtracting from",

strona 74; wyrażenie "fit to a combined model" jest niepoprawne, poprawna forma to "fit with a combined model".

Ocenę wartości merytorycznych rozprawy dokonam według przyjętego przez Doktorantkę porządku rozdziałów. We *Wstępie* Doktorantka krótko omawia strukturę krystaliczną ciał stałych, ze szczególnym uwzględnieniem faz Franka-Kaspera zbudowanych z wielościanów będących klasterami atomów metali. Wspomina przy tym o warunkach stabilności tych układów oraz o występowaniu zjawiska nadprzewodnictwa w endoedrycznych związkach galu i próbach jego opisu za pomocą tzw. reguł Matthias'a. Kolejny rozdział (*Experimental*) poświęcony jest omówieniu sposobów otrzymywania związków międzymetalicznych (za pomocą krystalizacji z roztworu, metody łukowej) oraz aparatury i metod służących do ich charakteryzacji (dyfrakcja rentgenowska, magnetometria, badania ciepła właściwego, przewodnictwa elektrycznego). Dużo miejsca Doktorantka poświęciła na przedstawienie modeli przewodnictwa elektrycznego, ciepła właściwego, czy też podstawowych faktów dotyczących nadprzewodnictwa, wykorzystanych następnie w dalszej części pracy do interpretacji wyników własnych. Nie jestem przekonany, czy celowe jest tak obszernie omawianie tych zagadnień, gdyż znaleźć je można w standardowych podręcznikach ciała stałego. Ponadto, niektóre wzory występujące w tej części rozprawy zostały zapisane błędnie jak np. równanie (12) gdzie nie podano zakresów całkowania czy też równanie (14), którego licznik

i mianownik są identyczne. Prosiłbym również o dodatkowe omówienie następujących zagadnień zawartych w tym rozdziale:

- *czym był uzasadniony wybór stosunku molowego metali podany w tabeli 2 i czy próbowano syntezy dla innych składów?*
- *co decydowało o wyborze temperatury wirowania T_{cent} ?*
- *czym jest pole nieodwracalności H_{irr} zaznaczone na rysunku 15 i czy może ono być obserwowane w nadprzewodnikach konwencjonalnych?*
- *co decydowało o wyborze kryterium $1/2\rho_0$ przy wyznaczaniu temperatury przejścia do stanu nadprzewodzącego? Czy możliwy jest wybór innych kryteriów i jaki jest ich wpływ na uzyskiwane wyniki?*

Kolejne rozdziały poświęcone są omówieniu struktur oraz dyskusji wyników badań otrzymanych przez doktorantkę związków złożonych z klasterów endoedrycznych: $RuAl_6$, Zr_5Al_4 , Os_4Al_{13} , $PdGa_5$, M_2Al_9 ($M=Co, Rh, Ir$), MCo_2Al_9 ($M=Sr, Ba, Eu$) oraz $RE_3Ni_5Al_{19}$ ($RE=Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$). Pierwszy z wymienionych tutaj związków międzymetalicznych $RuAl_6$ zawierający klaster $RuAl_{10}$ został uzyskany przed kilkunastu laty przez Medeiros'a i innych [S.N. Medeiros i inni, *Ferroelectrics* 305 (2004) 193–198]

w postaci cienkich, niejednorodnych taśm. Niska jakość taśm była zapewne odpowiedzialna za ich nie najlepsze właściwości nadprzewodzące. Doktorantka natomiast do syntezy użyła metody topienia w łuku elektrycznym, co pozwoliło jej otrzymać próbki o dobrej jakości. Wyznaczone parametry jak współczynnik Ginzburga-Landaua $\kappa=9,5$, stosunek $\Delta C/\gamma T_c=1,58$ oraz $\lambda_{el-ph}=0,43$ odpowiadają konwencjonalnemu nadprzewodnikowi II-typu o słabym sprzężeniu elektron-fonon. Kształt pętli namagnesowania na rysunku 27b wskazuje, że na diagramie fazowym tego nadprzewodnika może występować (jak dla nadprzewodników wysokotemperaturowych), tzw. linia nieodwracalności. Szkoda, że Doktorantka nie zwróciła uwagi na to zagadnienie. W rozdziale tym, podobnie jak w rozdziałach kolejnych, zabrakło również informacji odnośnie kształtu oraz wielkości próbki. W tabeli na końcu rozdziału nie podano jaką metodą wyznaczono zebrane w niej parametry stanu nadprzewodzącego (np. temperaturę krytyczną można wyznaczyć z pomiarów namagnesowania ZFC i FC, z pomiarów ciepła właściwego lub na podstawie wykresów zależności pól krytycznych od temperatury). Uwaga ta dotyczy także pozostałych rozdziałów pracy.

Proszę również o wyjaśnienie następujących zagadnień:

- czy wyznaczony na podstawie pomiarów współczynnik rozmagnesowania $N=0.33$ był zgodny z kształtem próbki, czy raczej odpowiadał kształtowi metalicznych ziaren?
- jak można oszacować współczynnik rozmagnesowania dla polikrystalicznych próbek stanowiących zbiór indywidualnych ziaren nadprzewodzących?
- jaką wartość kryterium M_v-M_{fit} przyjęto do wyznaczania dolnego pola krytycznego H_{c1} i co decydowało o jej wyborze?
- dlaczego wyniki pomiarów górnego pola krytycznego H_{c2} dopasowano modelem Micnasa Ranningera-Robaszkiwicza wynikającego z teorii par lokalnych?

Konwencjonalnym nadprzewodnikiem II-typu jest również badany przez Doktorantkę związek Zr_5Al_4 , który po raz pierwszy otrzymał McPherson i inni [D. J. McPherson i inni, Trans. Am. Soc. Met. 46 (1954) 354]. W układzie tym istnieją dwa różne typy klastrów $ZrAl$, o koordynacjach atomu Zr równych 11 lub 14, które nie są jednakże wielościanami w ujęciu Franka-Kaspera. Niska temperatura krytyczna Zr_5Al_4 $T_c=1,82$ K uniemożliwiła wyznaczenie kilku istotnych parametrów tego nadprzewodnika, jak dolne pole krytyczne $H_{c1}(0)$, czy współczynnik Ginzburga-Landaua κ . Wyniki pomiarów magnetometrycznych nie zostały skorygowane o efekt rozmagnesowania, gdyż niemożliwe było wyznaczenie współczynnika rozmagnesowania. Proszę o odpowiedź, dlaczego zatem nie oszacowano współczynnika rozmagnesowania na podstawie kształtu próbki? W literaturze można bowiem znaleźć wiele przykładów stabelaryzowanych wyników obliczeń lub nawet przybliżonych wyrażań analitycznych podających współczynniki rozmagnesowania dla próbek w kształcie walca, graniastosłupa, ostrosłupa nie wspominając już o klasycznym przypadku elipsoidy [D.-X. Chen i inni, IEEE Trans Mag 27 (1991) 3601-3619, D.-X. Chen i inni 41 (2005) 2077-2088, R. Prozorov, V.G. Kogan, Phys Rev Appl 10 (2018) 014030].

Ciekawym nadprzewodnikiem okazał się związek Os_4Al_{13} , który krystalizuje w układzie jednoskośnym i zbudowany jest z dwóch różnego rodzaju klastrów endoedrycznych o koordynacjach 11 i 12. Dotychczas, nie były znane żadne parametry tego nadprzewodnika

za wyjątkiem jego temperatury krytycznej. Badania wykonane przez Doktorantkę znakomicie uzupełniły stan wiedzy na temat $\text{Os}_4\text{Al}_{13}$. Dowiodły ponadto, że jest on przypadkiem nadprzewodnika o średniej wartości sprzężenia elektron-fonon $\lambda_{\text{el-ph}}=0,60$ oraz o stosunku $\Delta C/\gamma T_c=1,66$ odbiegającym od wartości przewidzianej przez teorię BCS. Doktorantka potwierdziła również wcześniejsze doniesienia Xie i innych [W. Xie i inni, Proc. Natl. Acad. Sci. 112 (2015) E7048–E7054] o występowaniu nadprzewodnictwa w układzie PdGa_5 złożonym z endoedrycznych klasterów zawierających atom palladu oraz 10 atomów galu. Związek ten jest nadprzewodnikiem konwencjonalnym, opisywanym przez teorię BCS, natomiast jego właściwości wydają się leżeć na pograniczu nadprzewodników I i II-typu.

W dalszej części swojej rozprawy Doktorantka omawia badania materiałów, które nie wykazują zjawiska nadprzewodnictwa, jak na przykład otrzymane przez nią monokryształy $M_2\text{Al}_9$ ($M=\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$). Związki te zbudowane są z endoedrycznych klasterów, w których koordynacja atom metalu M wynosi 10. Ze względu na małą masę efektywną elektronów $\sim 0.18m_0$ [M. Takeda i inni, J Phys Soc Jpn 84 (2014) 024701] można spodziewać się w nich występowania dużego magnetooporu. Badania Doktorantki rzeczywiście potwierdziły istnienie liniowego magnetooporu w temperaturach poniżej 100 K, którego źródłem, wobec braku uporządkowania magnetycznego w $M_2\text{Al}_9$, mogą być według niej niejednorodności lub defekty strukturalne.

Ze względu na podobną stechiometrię Doktorantka otrzymała i przeprowadziła pionierskie badania również dla związków $M_2\text{Co}_2\text{Al}_9$ ($M=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$). Unikatowa struktura tych związków (typu BaFe_2Al_9) złożona jest z sieci klasterów CoAl_9 (lub w alternatywnym opisie z klasterów utworzonych wokół atomów M). Ponadto, atomy Al tworzą sieć Kagome, natomiast atomy metali przejściowych sieć typu plastra miodu. Wszystkie związki wykazują właściwości metali normalnych. Dwa z nich, zawierające Sr i Ba są paramagnetykami, natomiast związek z Eu wykazuje ciekawe właściwości magnetyczne i antyferromagnetyzm poniżej 3,5 K. Anomalie, które pojawiają się w zależności namagnesowania od pola magnetycznego Doktorantka wyjaśniła zakładając ferromagnetyczne sprzężenie wzdłuż osi krystalograficznej c w łańcuchach spinów zlokalizowanych na atomach Eu oraz ich frustrację w płaszczyźnie ab . *Chciałbym się dowiedzieć, czy w związku tym możliwe jest niekolinearne uporządkowanie spinów (tzw. spin canting) i frustracja składowych spinów w płaszczyźnie ab ?*

Związki typu $\text{RE}_3\text{Ni}_5\text{Al}_{19}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) będące przedstawicielami dużej rodziny układów o ogólnym wzorze $\text{RE}_{2+m}\text{Ni}_{4+m}\text{Al}_{15+4m}$ stanowiły kolejny przedmiot zainteresowania Doktorantki. Związki te dla nieparzystego m posiadają symetrię rombowa natomiast dla m parzystego symetrię jednoskośną. W najprostszym przypadku, gdy $m=1$, zbudowane są z endoedrycznych klasterów utworzonych wokół atomu RE zawierających łącznie 15 atomów Al i Ni. Jak stwierdziła Doktorantka, związki te wykazują zjawisko kontrakcji tzn. objętość ich komórki zmniejsza wraz ze wzrostem liczby atomowej ziemi rzadkiej. Zapewne przez niedopatrzenie na rysunku 66 zabrakło wyników dla układu z dysprozem Dy, gdyż wszystkie jego parametry krystalograficzne zostały wymienione w tabeli 14.

Badania niektórych z tych układów, wykonane wcześniej przez innych autorów, wykazały, że związek $U_3Ni_5Al_{19}$ jest ciężkofermionowym antyferromagnetykiem, w niskich temperaturach wykazującym zachowanie typu nielandauowskiej cieczy Fermiego. Z kolei $Yb_3Ni_5Al_{19}$ wykazuje mieszaną walencyjność oraz zachowanie typu sieci Kondo, natomiast $Sm_3Ni_5Al_{19}$ jest antyferromagnetykiem. Doktorantka za pomocą trzech komplementarnych technik tj. magnetometrii, pomiarów przewodnictwa elektrycznego oraz ciepła właściwego zbadała natomiast właściwości nowych układów z ziemiemi rzadkimi $RE=Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$. Żadnej anomalii magnetycznej nie obserwowano tylko w związku z itrem. Po jednej anomalii występowało w związkach z Nd, Ho i Er, natomiast bogatą strukturę trzech anomalii posiadały związki z Sm, Gd, Tb i Dy. Anomalie pojawiające się w najwyższych temperaturach Doktorantka interpretowała jako przejście do stanu antyferromagnetycznego. Wyznaczone temperatury, w których zachodzi porządkowanie magnetyczne zależały liniowo od wartości współczynnika de-Gennes'a $(g_J-1)^2J(J+1)$. Odstępstwa wykazywał jedynie związek z Gd, najprawdopodobniej z powodu braku orbitalnego momentu pędu dla jonów Gd^{3+} . *W rozdziale tym nie znalazłem informacji jak względem monokrystalicznych próbek było zorientowane pole magnetyczne oraz czy była obserwowana anizotropia we właściwościach magnetycznych i przewodnictwie elektrycznym?*

Rozprawę doktorską kończy krótkie podsumowanie zawierające najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. Sformułowanie jednoznacznych wniosków w przypadku tak skomplikowanych materiałów, w szczególności związków wykazujących nadprzewodnictwo jest jednakże zadaniem niełatwym. Zgadzam się w tej mierze ze zdaniem Doktorantki, która stwierdziła, że „Analizowane materiały charakteryzowały się różnorodnymi zjawiskami, a główny czynnik określający ich zachowanie jest trudny do ustalenia.” Rzeczywiście korelacje pomiędzy strukturą, właściwościami fizycznymi metali w stanie normalnym a nadprzewodnictwem są na tyle złożone, że nierzadko zawodzi nawet mikroskopowa teoria BCS. Paradoksalnie, często bardziej pomocne są empiryczne reguły Matthiasa.

Pomimo tych problemów, Doktorantce udało się podać kilka ciekawych wniosków: „Im wyższa temperatura krytyczna, tym wyższe jest górne pole krytyczne. Odwrotną zależność obserwuje się dla długości koherencji i głębokości penetracji, która maleje wraz ze wzrostem T_c .” Drugi z tych wniosków, jest moim zdaniem, konsekwencją zależności pomiędzy temperaturą krytyczną, górnym polem krytycznym a długością koherencji ξ (wzór 17 w rozprawie doktorskiej), wynika zatem częściowo z wniosku poprzedniego. Bardzo ważnym osiągnięciem Doktorantki jest natomiast uzupełnienie diagramu fazowego (zależności temperatury krytycznej od liczby elektronów przypadających na atom metalu przejściowego) dla nadprzewodzących endoedrycznych związków galu o dwa nowe układy tzn. $PdGa_5$. Ważne są również wnioski dotyczące zależności pomiędzy konfiguracją klastrów a liczbą elektronów przypadających na atom metalu przejściowego. Szkoda natomiast, że w podsumowaniu rozprawy nie znalazł się krótki przegląd, które ze zbadanych związków oraz w jakim stopniu spełniają reguły Matthiasa, pomimo, że Doktorantka omawia te zagadnienia we wcześniejszych rozdziałach pracy poświęconych poszczególnym układom endoedrycznym.

Reasumując, Pani mgr inż. Zuzanna Ryżyńska przedstawiła bardzo interesującą rozprawę doktorską, która dotyczy syntezy oraz właściwości fizycznych, w tym właściwości nadprzewodzących wybranych związków międzymetalicznych zawierających klaster endoedryczne.

Pomimo, że rozprawa mgr inż. Zuzanny Ryżyńskiej nie jest wolna od wymienionych przeze mnie wcześniej mankamentów, to do jej dużych zalet należy nowatorskość oraz oryginalność podjętej tematyki. Należy również docenić, że Doktorantka zrealizowała bardzo obszerny program badawczy, w ramach którego otrzymała szereg zupełnie nowych związków takich jak RuAl_6 , Zr_5Al_4 , $\text{Os}_4\text{Al}_{13}$, PdGa_5 oraz wykonała pionierskie badania ich właściwości fizycznych, przyczyniając się tym samym do znacznego rozwoju wiedzy na temat nadprzewodnictwa i magnetyzmu w międzymetalicznych fazach Franka-Kaspera.

Synteżując próbki za pomocą dwóch różnych metod, wyznaczając następnie ich strukturę krystalograficzną za pomocą techniki dyfrakcji rentgenowskiej oraz wykonując pomiary magnetometryczne, przewodnictwa elektrycznego i ciepła właściwego Doktorantka dowiodła, że jest biegłym eksperymentatorem i posiada spore umiejętności praktyczne.

Przedstawiona w rozprawie doktorskiej interpretacja złożonych właściwości fizycznych wykazywanych przez otrzymane przez Doktorantkę nowe nadprzewodniki oraz skomplikowanych uporządkowań magnetycznych w związkach nienadprzewodzących przekonują mnie z kolei, że Doktorantka posiada ogólną wiedzę teoretyczną w danej dyscyplinie naukowej.

Podsumowując, stwierdzam, że przedstawiona mi do oceny rozprawa Pani mgr inż. Zuzanny Ryżyńskiej, zatytułowana *“Synthesis and physical properties of selected intermetallic endohedral cluster compounds”* spełnia ustawowe oraz zwyczajowe wymagania dotyczące rozpraw doktorskich i wnoszę o dopuszczenie jej Autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Bartłomiej Andriejowski