

Autoreferat przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych

2.1 Imię i nazwisko: Pavlo Aleshkevych

2.2 Posiadane dyplomy, stopnie naukowe (nazwa, miejsce i rok uzyskania)

magister Narodowy Uniwersytet w Doniecku (Ukraina), Wydział Fizyki, 1997 r. Praca magisterska pt. „*Struktura defektów oraz właściwości optyczne związków ZnS-CdS*”. Uzyskana specjalność: fizyka ciała stałego

doktor nauk fizycznych

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, 2003 r. Praca doktorska pt. „*Fale spinowe w warstwach manganitowych z nadmiarem manganu*” wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Ritty Szymczak.

2.3 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Od 2003 roku do chwili obecnej jestem zatrudniony w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie, w Oddziale Fizyki Magnetyzmu.

2.4 Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

Osiągnięciem naukowym wynikającym z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym zgłoszonym do postępowania habilitacyjnego jest jednotematyczny cykl publikacji złożony z 9 prac. Tematem tego cyklu są „*Badania niejednorodności i defektów w kryształach metodami spektroskopii mikrofalowej*”

2.4A Spis prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

- H1. **P Aleshkevych**, M Baran, S N Barilo, J Fink-Finowicki, H Szymczak, „*Resonance and non-resonance microwave absorption in cobaltites*”, J. Phys.: Cond. Matter **16** (2004) L179.
- H2. **P Aleshkevych**, M Baran, V Dyakonov, R Szymczak, H Szymczak, K Baberschke, J Lindner and K Lenz, “*Surface magnetic anisotropy of epitaxial $La_{0.7}Mn_{1.3}O_{2.84}$ thin films*”, Acta Physica Polonica A **110** (2006) 57.
- H3. **P Aleshkevych**, M Baran, V Dyakonov, R Szymczak, H Szymczak, K Baberschke, J Lindner, and K Lenz, “*Bulk and surface spin excitations in thin films of manganites*”, Physica Status Solidi (a) **203** (2006) 1586.

- H4. **P Aleshkevych**, J Fink-Finowicki, M Gutowski, H Szymczak, “EPR of Mn^{2+} in the Kagomé staircase compound $Mg_{2.97}Mn_{0.03}V_2O_8$ ”, J. Magn. Res. **205** (2010) 69.
- H5. **P. Aleshkevych**, “On the estimation of the magnetocaloric effect by means of microwave technique”, AIP Advances **2** (2012) 042120.
- H6. R. Bikas, **P Aleshkevych**, H. Hosseini-Monfared, J. Sanchiz, R Szymczak and T. Lis, „Synthesis, structure, magnetic properties and EPR spectroscopy of a copper(II) coordination polymer with a ditopic hydrazone ligand and acetate bridges”, Dalton Trans. **44** (2015) 1782.
- H7. R. Bikas, H. Hosseini-Monfared, **P. Aleshkevych**, R. Szymczak, M. Siczek, T. Lis, „Single crystal EPR spectroscopy, magnetic studies and catalytic activity of a self-assembled [2x2] $Cu(II)_4$ cluster obtained from a carbohydrazone based ligand”, Polyhedron **88** (2015) 48.
- H8. **P Aleshkevych**, J Fink-Finowicki, T Zayarnyuk, I Radelytskyi, M Berkowski, C Rudowicz, P Gnutek, „EMR studies of the internal motion of Mn^{4+} ions in the Sr overdoped $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mn_y)O_3$ (x/y up to 8) supplemented by magnetic and optical spectroscopy measurements”, J. Magn. Res. **255** (2015) 77.
- H9. A. Wittlin, **P. Aleshkevych**, H. Przybylińska, D. J. Gawryluk, P. Dłużewski, M. Berkowski, R. Puźniak, M. U. Gutowska and A. Wisniewski, „Microstructural magnetic phases in superconducting $FeTe_{0.65}Se_{0.35}$ ”, Supercond. Sci. Technol. **25** (2012) 065019.

2.4B Omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Metody mikrofalowe, do których można zaliczyć spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), ferromagnetycznego (FMR), rezonansu fal spinowych (SWR) lub nierezonansowego pochłaniania mikrofal są dobrze znane z dokładności, czułości i skuteczności w charakteryzacji materiałów magnetycznych. Dużą zaletą jest też względna szybkość procedury pomiarowej. Otrzymywanie nowych materiałów o pożądanymi właściwościami magnetycznymi stawia większe wymagania jeśli chodzi o jakość ich charakteryzacji. Szybki postęp technologiczny przyczynia się do pojawienia nie tylko nowych materiałów, ale całych nowych rodzin materiałów magnetycznych. Bardzo często okazuje się, że realizacja oczekiwanych właściwości elektronicznych, chemicznych, optycznych i innych prowadzi do powstania niejednorodnej struktury magnetycznej. Przyczyny niejednorodności magnetycznej mogą być bardzo różne: a) chemiczna, gdy istnieją odstępstwa od stechiometrii chemicznej, przy której wymagana jest kompensacja ładunku poprzez pojawienie się struktury defektowej; b) współistnienie różnych faz krystalicznych z różnymi właściwościami magnetycznymi; c) elektroniczna separacja faz w materiale strukturalnie homogenicznym, będąca skutkiem konkurencji między oddziaływaniami magnetycznymi i kulombowskimi. W przypadku geometrycznie sfrustrowanych magnetyków, magnetyczna niejednorodność jest wręcz nieodłączną cechą tych materiałów.

Głównym celem cyklu prac stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego było zbadanie natury niejednorodności i defektów w kryształach metodami spektroskopii mikrofalowej oraz

określenie, w jaki sposób wpływają one na właściwości magnetyczne tych materiałów. Stosując technikę mikrofalową, w sposób zaawansowany lub niestandardowy, w badaniach szczególną uwagę zwrócono na efekty wynikające z niejednorodności magnetycznej lub struktury defektowej. Badania uzupełniano dodatkowymi, nie mikrofalowymi technikami, gdy istniała możliwość uzyskania synergii, czyli dodatkowych wniosków, których nie można by było otrzymać stosując te metody z osobna.

Badane materiały

Przedmiotem badań prezentowanego cyklu prac są układy w postaci krystalicznej. Są to:

- cienkie warstwy manganitowe z nadmiarem manganu $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{2.84}$ z niejednorodną powierzchnią [H2,H3].
- nadprzewodzące kryształy $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ [H9].
- kobaltyty $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.1-0.2$) oraz $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [H1].
- wykazujące kolosalny efekt magnetokaloryczny kryształy $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ oraz $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [H5].
- kryształ o pseudo dwuwymiarowej strukturze Kagomé $(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{V}_2\text{O}_8$ ($x=0.01$) [H4].
- polimery koordynacyjne zawierające miedź [H6,H7].
- roztwory stałe $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ga}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$ [H8].

Aparatura pomiarowa

Prezentowaną w rozprawie zasadniczą część wyników pomiarowych otrzymano z wykorzystaniem spektrometrów elektronowego rezonansu magnetycznego. Większość wyników doświadczalnych otrzymano za pomocą spektrometru typu Bruker EMX w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie. Jest to spektrometr na pasmo X (stała częstotliwość około 9.3 GHz) z odbiciową wnęką rezonansową typu TE_{102} , umożliwiającą pomiary właściwości magnetycznych próbek w zakresie temperaturowym 3.8 - 300 K i z zakresem przemiatania pola magnetycznego do 1.8 T. Badania powierzchniowej anizotropii magnetycznej w warstwach manganitowych z nadmiarem manganu wykonano z wykorzystaniem spektrometru FMR znajdującego się we Free University w Berlinie. Część pomiarów EPR w strukturach Kagomé wykonano z wykorzystaniem spektrometru Bruker ELEXSYS E-500 w paśmie Q (34 GHz) w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej. Interpretacja wyników eksperymentalnych wymagających obliczeń metodami numerycznymi przeprowadzano w oparciu o własne programy komputerowe.

W prezentowanym opisie cyklu prac wydzielono trzy zasadnicze części: wyniki uzyskane metodami FMR, SWR [H2,H3,H9], wyniki oparte na pochłanianiu nierezonansowym [H1,H5] oraz wyniki uzyskane za pomocą techniki EPR [H4,H6,H7,H8].

W pracy [H2] zbadano niejednorodność struktury magnetycznej metodą rezonansu fal spinowych. Jest to kontynuacja i rozwinięcie badań epitaksjalnych cienkich warstw $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{2.84}$, wykonanych w trakcie studiów doktoranckich. Wtedy po raz pierwszy zaobserwowano w monokrystalicznych warstwach manganitowych z nadmiarem manganu nie tylko mody

rezonansowe związane z objętościowymi falami spinowymi, ale zidentyfikowano również powierzchniowe fale spinowe. Badanie takich fal ma szczególne znaczenie, ponieważ linie rezonansowe związane z powierzchniowymi falami spinowymi dają bezpośrednią informację o powierzchni warstwy magnetycznej. Widma SWR są bardzo wrażliwe na zmiany struktury magnetycznej samej warstwy, a szczególnie struktury magnetycznej powierzchni warstwy. W pracy [H2] pokazano, że technika mikrofalowa może być tak samo wartościowa w badaniach elementarnych wzbudzeń magnetycznych, jak technika nieelastycznego rozpraszania neutronów. Ponadto, SWR pozwala na badanie zjawiska tworzenia się struktury paskowej, czy określenie magnetycznej anizotropii objętościowej oraz powierzchniowej. Analizę eksperymentalnych wyników w [H2] przeprowadzono za pomocą modelu powierzchniowej niejednorodności (SI),¹ który opisuje wpływ warunków brzegowych na wzbudzenie niepropagujących się fal spinowych. Tak, stosując model SI, stwierdzono, że w badanych warstwach zrealizowały się asymetryczne warunki brzegowe, czyli widmo SWR zdeterminowane jest poprzez dwie różne międzypowierzchnie. Z jednej strony, ten wniosek jest oczywisty ze względu na naturalną różnicę pomiędzy dwoma powierzchniami warstwy: swobodnej oraz stykającej się z podłożem, ale, z drugiej strony, ta obserwacja wyróżnia się na tle większości publikacji dotyczących SWR, w którym zakładane są zwykle symetryczne warunki graniczne, a więc widmo SWR ogranicza się tylko do symetrycznych fal spinowych. Różnice między powierzchniami pozwoliły dodatkowo na obserwację nie tylko asymetrycznych fal spinowych w [H2], ale również na zidentyfikowanie paskowej struktury tworzącej się na swobodnej powierzchni.

W obszarze uporządkowania ferromagnetycznego zaobserwowano wyraźne rozdzielenie linii rezonansowych na dwie linie. Taka "struktura dubletowa" widma SWR została szczegółowo wyjaśniona w ramach modelu, w którym powstają dwie podsieci magnetyczne (lub paski) na powierzchni. Stwierdzono, że anizotropia na swobodnej powierzchni zmienia się w sposób periodyczny.

W momencie publikacji pracy [2] wiadomym było, że w manganitach z nadmiarem tlenu ($\text{LaMnO}_{3+\delta}$), jak również w $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{2.84}$, pojawienie się jonów Mn w mieszanym stanie walencyjnym jest wynikiem kompensacji ładunku spowodowanym silną strukturą defektową. Ogólnie rzecz biorąc, w takim kryształach pojawiają się luki zarówno w pozycjach kationowych, jak i anionowych. Co więcej, struktura defektów może być opisana za pomocą modelu klastrowego, gdzie luki kationów i anionów mogą być nie tylko przypadkowo rozłożone, ale również tworzyć bardziej skomplikowane defekty w postaci mezoskopowych niejednorodności typu klastra. W manganitach domieszkowanych metalami ziem rzadkich również obserwowano zjawiska segregacji chemicznej na powierzchni. Stwierdzono, że skład powierzchni znacznie różni się od wnętrza warstwy, co silnie wpływa na właściwości magnetyczne powierzchni. Obserwowaną w pracy [H2] strukturę paskową wytłumaczono periodycznym uporządkowaniem luk tlenowych w $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{2.84}$ w pobliżu jonów Mn o różnej wartościowości.

Wiadomo, że dowolna luka tlenowa nie może wpływać na pochłanianie rezonansowe. Jednak luki tlenowe asystują w elektronicznej separacji jonów Mn doprowadzając do uporządkowania ładunkowego. Biorąc pod uwagę, że w badanych warstwach stosunek $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ wynosi do 2: 1,

¹ H. Puzkarski, *Prog. Surf. Sci.* 9, 191 (1979)

przyjęto, że tworzone się paski mają okres zaledwie trzech stałych sieci. Widmo SWR nie wykazuje struktury dubletowej w niskiej temperaturze, w której długość oddziaływania wymiennego jest większa od 3 stałych sieci i efektywnie uśrednia różnice w podsieciach magnetycznych. Ze wzrostem temperatury efektywny zakres oddziaływania wymiennego skraca się, co skutkuje obserwowanym rozszczepieniem linii SWR.

W pracy [H2] jakościowo wyjaśniono kątową zależność anizotropii powierzchniowej celem uzyskania głębszego zrozumienia mikroskopowej natury oddziaływań magnetycznych na powierzchni. Anizotropia każdej z powierzchni została scharakteryzowana trzema mikroskopowymi parametrami opisującymi, odpowiednio, oddziaływania wymienne, dipolowe oraz kwadрупolowe, przedyskutowano wkład każdego z tych oddziaływań.

W pracy [H3] kontynuowano badania niestechiometrycznych cienkich warstw $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{2.84}$ metodą rezonansu fal spinowych. Ponieważ powierzchniowa niejednorodność w postaci pasków powiązana jest z uporządkowaniem luk tlenowych, w tej pracy przeprowadzona badania wpływu termicznego wygrzewania oczekując, że będzie to miało duży wpływ na powierzchnię (zwłaszcza swobodną powierzchnię), a więc i na widmo SWR. Zasadność takiego oczekiwania wynikała z wiedzy, że wygrzanie w atmosferze redukującej lub utleniającej może być użyte do sterowania stosunkiem $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Wobec tego, ewentualna znacząca modyfikacja widma SWR pod wpływem wygrzewania potwierdzałaby założenie o tworzeniu się struktury paskowej poprzez jony Mn^{3+} i Mn^{4+} na swobodnej powierzchni warstwy. W [H2] badano warstwy niewygrzane oraz wygrzane w tlenie. W pracy [H3] przeprowadzono powtórne wygrzanie w atmosferze tlenowej w takich samych warunkach technologicznych, jak pierwsze wygrzanie po wytworzeniu warstwy. Jak oczekiwano, powtórzone wygrzanie nie zmieniło właściwości magnetycznych w objętości warstwy (ponieważ pomiary magnetyzacji nie wykazały zmiany wartości momentu magnetycznego), ale silnie zmodyfikowało swobodną powierzchnię. W widmie SWR zarejestrowanym natychmiast po dodatkowym wygrzaniu zniknęła struktura dubletowa. Jak okazało się później, po trzech miesiącach od dodatkowego wygrzewania struktura dubletowa powróciła w widmie SWR.

Przy wygrzewaniu powierzchnia absorbuje tlen, zmieniając stosunek $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ co uśrednia magnetyczne oddziaływania na powierzchni i powoduje zanik rozszczepienia w widmie. Po upływie kilku miesięcy ma miejsce proces odwrotny, gdy wraz z uwolnieniem atomów tlenu, następuje rekonstrukcja powierzchni na paskową strukturę i podział w widmie SWR jest przywracany. W ten sposób potwierdzono istnienie struktury paskowej z ładunkowym uporządkowaniem jonów manganu w warstwie $\text{La}_{0.7}\text{Mn}_{1.3}\text{O}_{2.84}$. Założono, że każde podobne wygrzanie będzie powodowało takie same zmiany w warstwie. Zastosowanie tej techniki do obserwacji pasków było możliwe ze względu na specyficzny wpływ periodycznych warunków brzegowych na widmo SWR w materiałach periodycznie niejednorodnych.

Dodatkowo w pracy [H3] wyznaczono eksperymentalną zależność współczynnika sztywności fal spinowych od temperatury $D(T)$. Zauważono, że zależność $D(T)$ różni się od krzywej teoretycznej dla temperatur powyżej 150 K, gdy widmo SWR zaczyna wykazywać dubletową strukturę. Wiadomo było, że w manganitach w temperaturach bliskich temperaturze Curie T_C , zależność $D(T)$ ma raczej przebieg wykładniczy, z tendencją do zmniejszenia w $T \rightarrow T_C$. Zaobserwowane

odchylenie $D(T)$ w przeciwnym kierunku w badanych warstwach wytłumaczono w [H3] zmniejszeniem efektywnego zasięgu oddziaływania wymiennego, co oznacza, że wędrowne (itinerant) e_g elektrony lokalizują się, co jest odpowiednikiem procesu uporządkowania ładunkowego i formowania struktury paskowej jonów Mn.

Praca [H9] jest przykładem skuteczności metody mikrofalowej w zastosowaniu do badania niejednorodności magnetycznej w kryształach objętościowo niejednorodnych. Przedmiotem badań były różne kryształy $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$, które mimo podobnych warunków wytworzenia, wykazywały dużą różnicę we właściwościach nadprzewodzących. Układy $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ uważa się za systemy modelowe do badania zjawiska nadprzewodnictwa w związkach opartych na żelazie, jednakowoż szczegółowa analiza danych doświadczalnych jest znacznie utrudniona przez nieporządek strukturalny, wynikający ze złożonej chemii strukturalnej kryształu i nieodłącznie związanej z tym specyficznej stechiometrii. Wielokrotne zaburzenia sieci krystalicznej zaczynają się na poziomie atomowym, ponieważ jony Te oraz Se są w nieco różnych położeniach w komórce elementarnej. W większej skali, kryształy $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ mają tendencję do niejednorodności typu klasteryzacji bądź wytrącenia obcych faz wzbogaconych w żelazo. Ponieważ niektóre z tych faz mają różne właściwości magnetyczne, utrudnia to indentyfikację reakcji od właściwego związku macierzystego. Zrozumienie tych zjawisk jest istotne dla wyjaśnienia mechanizmu leżącego u podstaw nadprzewodnictwa związków żelaza.

Widma rezonansu magnetycznego zmierzono w próbkach krystalicznych, wyciętych w kształcie płytek. Zbadano wiele takich próbek, z pośród których wyróżniono 2 charakterystyczne grupy kryształów A i B. Widma zarejestrowano w temperaturze pokojowej, w polu magnetycznym prostopadłym do osi krystalograficznej c . W obu grupach kryształów widoczne są dwie szerokie, słabo rozdzielone, asymetryczne linie rezonansowe, z zauważalną anizotropią pola rezonansowego.

Widmo pochłaniania rezonansowego powiązано z rezonansem ferromagnetycznym (FMR), który został przeanalizowany z wykorzystaniem procedury uwzględniającej dużą szerokość linii rezonansowej, która bierze pod uwagę, że liniowo spolaryzowane pole mikrofalowe we wnęce rezonansowej typu TE_{102} składa się zarówno z prawo- jak i lewoskrętnego kierunków polaryzacji, wpływających na kształt linii. Kształt pojedynczej linii rezonansowej został opisany wzorem

$$\frac{dP}{dH} = \frac{1}{2} \frac{d}{dH} (\chi_+'' + \chi_-''), \quad (1)$$

gdzie P to pochłanianie mikrofalowe a χ_{\pm}'' są profilami linii lorentzowskiej dla spolaryzowanego +/- pola mikrofalowego. Każde widmo eksperymentalne zostało dopasowane sumą dwóch różnych linii Lorentza. Analiza otrzymanych w ten sposób zależności kątowych pokazała, że jedna z linii rezonansowych ma wyraźną 6-krotną symetrię w płaszczyźnie prostopadłej do osi c .

Taka symetria nie jest oczekiwana dla tetragonalnej symetrii sieci krystalicznej i wskazuje na obecność magnetokrystalicznej anizotropii o heksagonalnej symetrii. Obserwowane widma FMR zarówno kryształów A, jak i B wskazały na obecność wytrąceń innej krystalograficznej fazy niż sieć macierzysta. Ważnym wnioskiem płynącym z pomiarów FMR jest to, że taką odrębną anizotropię magnetokrystaliczną można zaobserwować tylko w przypadku, gdy wszystkie

wytrącenia są jednakowo zorientowane krystalograficznie. Z drugiej strony, duża szerokość linii rezonansowych oznacza znaczny rozkład kształtów ziaren tych wytrąceń. W różnych próbkach zaobserwowano znaczny rozrzut szerokości linii rezonansowej, co pozwala na szybką ocenę niejednorodności badanych kryształów. Przeprowadzone później badania strukturalne innymi technikami (między innymi TEM, badania magnetyczne), potwierdziły wyniki FMR. W szczególności, ustalono, że kryształy zawierają wytrącenia fazy Fe_3O_4 oraz nanometrowej wielkości struktury o symetrii heksagonalnej uznanej za $\text{Fe}_7(\text{Se},\text{Te})_8$, która jest wbudowana w macierzystą sieć krystaliczną i jest wynikiem rozbudowanego procesu defektowego odbywającego się podczas wzrostu kryształu. Obserwowane różnice strukturalne między badanymi kryształami częściowo przypisano różnej prędkości wzrostu. Wyniki sugerują, że niejednorodne rozmieszczenie atomów w matrycy jest nieodłączną cechą nadprzewodzących układów $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$, związaną z istotną rolą niejednorodnej dystrybucji anionów. W szczególności, otrzymane dane potwierdzają obserwacje, że niejednorodny rozkład przestrzenny jonów i małe inkluzje fazy heksagonalnej z nanoskopową separacją faz wydają się wzmacniać nadprzewodnictwo.

W pracy [H1] badano niejednorodności magnetyczne w kryształach kobałtytów $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ ($x=0.1-0.2$, $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}, \dots$) oraz $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$.

Kryształy $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ zawierają jony kobaltu w stanach z mieszaną wartościowością: $3+$ i $4+$ jeśli A nie jest jonem trójwartościowym. W zależności od stanu spinowego rozpatrywanych jonów, pary $\text{Co}^{3+}-\text{Co}^{4+}$ mogą oddziaływać ferromagnetycznie wskutek oddziaływania podwójnej wymiany, a pary $\text{Co}^{3+}-\text{Co}^{3+}$ czy $\text{Co}^{4+}-\text{Co}^{4+}$ mogą być połączone antyferromagnetycznie poprzez oddziaływanie nadwymiany. Współistnienie i konkurencja oddziaływań antyferromagnetycznych i ferromagnetycznych prowadzi do frustracji, która jest odpowiedzialna za obserwowane w kobałtytach uporządkowania typu „szkło spinowe”. W przypadku niskiego poziomu domieszkowania zakłada się, że system dzieli się na metaliczne klastry z oddziałującymi ferromagnetycznie jonami $\text{Co}^{3+}-\text{Co}^{4+}$ w obszarach bogatych w dziury i matrycy z zubożoną zawartością dziur (separacja faz). Wraz ze wzrostem domieszkowania, zaczyna się interakcja pomiędzy obszarami bogatymi w dziury, co prowadzi do stanu typu „szkło klastrowe”.

Warto zauważyć, że w momencie powstania pracy [H1] nie było opublikowanych żadnych badań pochłaniania mikrofalowego w kobałtytach monokrystalicznych, pomimo tego, że technika rezonansu mikrofalowego może pozwolić na bezpośrednią identyfikację stanu spinowego jonów kobaltu.

Przedstawione wyniki badań EPR w $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$ potwierdziły obecność jonów kobaltu w różnych stanach spinowych. Pojedyncza, bez struktury subtelnej, linia EPR obserwowana w kryształach oznacza, że atom magnetyczny charakteryzuje się efektywnym spinem $\frac{1}{2}$. To sugeruje, że rezonans byłby związany z jonami Co^{4+} w stanie niskospinowym (konfiguracja t_{2g}^5 , $S = 1/2$). Z kolei, jon Co^{3+} może być w stanie niskospinowym (t_{2g}^6 , $S = 0$) lub stanie pośrednim ($t_{2g}^5e_g^1$, $S = 1$). Gdyby zrealizował się pierwszy przypadek (stan niemagnetycznego Co^{3+}), to zarówno całkowita intensywność linii EPR $I(T)$, jak i podatność magnetyczna $\chi(T)$ próbki powinny mieć jednakowy przebieg temperaturowy. Jak pokazano w pracy [H1] zależności te są różne, co oznacza, że część

(lub nawet wszystkie) jony Co^{3+} są magnetyczne ($S > 0$), ale ze względu na silne sprzężenie z siecią krystaliczna są praktycznie niewidoczne w pomiarach EPR w paśmie X.

Zbadano temperaturową zależność szerokości linii rezonansowej w $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CoO}_3$. Do opisania wyników doświadczalnych zaproponowano dwa modele. W pierwszym założono, że zmiana szerokości linii powiązana jest z przejściem ze stanu paramagnetycznego do stanu „szkło spinowe” w określonej temperaturze przejścia fazowego. Drugie podejście opierało się na założeniu, że poszerzenie linii jest skutkiem niejednorodności przestrzennej, która musi być obecna przy przypadkowym rozkładzie jonów wapnia, przyczyniając się w ten sposób do powstania efektywnej klasteryzacji atomów kobaltu. Z przeprowadzonej analizy wynika, że drugi model lepiej opisuje temperaturową zmianę szerokości linii (i to przy użyciu prostszego wzoru z trzema parametrami, podczas gdy pierwszy model wymagał określenia 4 parametrów).

Zachowanie szerokości linii EPR w kryształach $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$, a także jej asymetryczny profil są typowe dla układu typu „szkło spinowe”. Widoczne rezonansowe pochłanianie mikrofalowe jest superpozycją wszystkich linii od wydzielonych klasterów magnetycznych zawierających jony Co^{4+} . Ostre poszerzenie linii w niskiej temperaturze jest wynikiem wzrostu lokalnych niejednorodności magnetycznych, w których wzrasta konkurencja między dalekosiężnymi oddziaływaniami dipolowymi oraz krótkozasięgowymi oddziaływaniami wymiany.

W kryształach z większym stopniem domieszkowania wapniem $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$ zaobserwowano nierezonansowe pochłanianie mikrofalowe, które zostało powiązane ze stratami mikrofalowymi na klasterach metalicznych. Te straty mają bezpośredni związek z przewodnictwem. Ze zmniejszeniem temperatury objętość oraz liczba klasterów wzrasta zwiększając powierzchnię gdzie mikrofały mogą zostać rozproszone. Ten proces obserwuje się do temperatury $\sim 55\text{K}$ gdzie pochłanianie osiąga maksimum. Przy dalszym obniżeniu temperatury, pojawiają się oddziaływania między klasterami, aż do osiągnięcia progu perkolacji, co przeszkadza w penetracji polem mikrofalowym całej objętości kryształu ze względu na jego osłonę poprzez rozrastające metalowe powierzchnie.

Zaobserwowano też zależność pochłaniania nierezonansowego od pola magnetycznego, co zostało powiązane z efektem magnetoimpedancji (MI). Efekt ten został już gruntownie zbadany w amorficznych stopach kobaltowych. W ramach MI efektu, przyłożenie pola magnetycznego powoduje wzrost zespolonej impedancji powierzchniowej, co z kolei zmniejsza pochłanianie mikrofalowe.

W drugiej części pracy [H1] zbadano inny kobaltyt $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$, w którym również zaobserwowano nierezonansowe pochłanianie. Jednak w przypadku tego kryształu, zaproponowano inny mechanizm pochłaniania, niezwiązany z efektem magnetoimpedancji. Po pierwsze, doświadczenie wykazało, że pochłanianie jest bardzo anizotropowe i pojawia się tylko dla określonej orientacji kryształu względem obu pól magnetycznych: stałego i mikrofalowego. Po drugie, wystarczająco duże stałe pole magnetyczne całkowicie niszczy pochłanianie mikrofalowe. Wobec tych faktów doświadczalnych, pochłanianie mikrofalowe w $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ połączono z obecnością domen magnetycznych. Nie istniała żadna analiza teoretyczna w momencie powstania pracy [H1], opisująca dynamikę domen magnetycznych w polu mikrofalowym dla słabych

ferromagnetyków, dlatego zastosowano teorię opracowaną dla ferromagnetyków,² która przewiduje, że oprócz dobrze znanej gałęzi o niskiej częstotliwości w drganiach ścianek domenowych, istnieje gałąź o wysokiej częstotliwości. Przez pomiar pochłaniania jako funkcji częstotliwości, byłoby możliwe znalezienie rezonansowej częstotliwości tej gałęzi bezpośrednio. W pracy tej użyto spektrometru o stałej częstotliwości mikrofal, dlatego wyniki w [H1] odnoszą się do pochłaniania nierezonansowego.

W pracy [H5] została przedstawiona nowa metoda eksperymentalna wyznaczania efektu magnetokalorycznego, oparta na pomiarach absorpcji mikrofalowej. Metoda ta została przetestowana na przykładach a) polikrystalicznego związku $Gd_5Si_2Ge_2$ oraz b) monokrystalicznego manganitu $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. Oba te związki będąc ferromagnetykami, charakteryzują się silną niejednorodnością magnetyczną, związaną z obecnością separacji fazowej czy to elektronicznej, jak w kryształach $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ czy strukturalnej, jak w $Gd_5Si_2Ge_2$. Silna konkurencja między fazami jest źródłem różnych efektów magnetycznych w szczególności kolosalnego efektu magnetokalorycznego.

W pracy [H5] pokazano, że, w pobliżu magnetycznego przejścia fazowego, istnieje prosta relacja funkcjonalna pomiędzy magnetyzacją a nierezonansową absorpcją mikrofalową. Przyczyną tej relacji jest występujący w obydwu materiałach efekt kolosalnego magnetooporu. W pracy pokazano, jak zastępując pomiary magnetyzacji pomiarami absorpcji mikrofalowej, można zastosować standardowe różniczkowe równanie termodynamiczne Maxwella, wiążące wariację entropii z wariacją magnetyzacji, do oszacowania zmiany entropii pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego.

Głównymi źródłami nierezonansowego pochłaniania mogą być w zasadzie albo przewodnictwo albo procesy początkowego magnesowania. Obserwowane w pracy [H5] pochłanianie związane jest z przewodnictwem. W obu przypadkach charakter przewodnictwa badanych materiałów przejawia się w znacznej asymetrii kształtu pochodnej linii rezonansowej obserwowanej w doświadczeniu. Taka asymetria jest dobrze znana w literaturze jako linia Dyson'a i, w istocie, jest kombinacją składowych absorpcji i dyspersji dla symetrycznej linii Lorentza. Taka asymetria jest skutkiem niejednorodności pola mikrofalowego, którego natężenie maleje wykładniczo wewnątrz przewodnika. W pracy pokazano, że w przypadku spełnienia kilku warunków fizycznych występuje prosta relacja między urojoną częścią podatności zmiennoprądowej a przewodnictwem. W wąskim zakresie temperaturowym, gdzie zmiana magnetyzacji jest maksymalna, ustalono relację funkcjonalną między pochłanianiem mikrofalowym a zmianą entropii. Metoda ta pozwala na badania niejednorodności układu zarówno na podstawie kształtu absorpcji mikrofalowej, jak i na podstawie temperaturowych zmian mierzonego efektu magnetokalorycznego.

W ostatnich latach poświęca się dużo uwagi materiałom magnetycznym z geometryczną frustracją. Niejednorodność magnetyczna w takich materiałach jest skutkiem specyficznej topologii kryształu, co prowadzi do wysokiego stopnia zdegenerowania i złożoności magnetycznych stanów

² Gilinskii A *Sov. Phys. JETP* 41 (1975) 511

podstawowych. W pracy [H4] zbadano kryształy $(Mg_{1-x}Mn_x)_3V_2O_8$ ($x=0.01$) metodą rezonansu paramagnetycznego (EPR). Badany kryształ ma pseudo dwuwymiarową (2D) strukturę Kagomé. Magnetycznie skoncentrowane materiały o strukturze Kagomé AV_2O_8 ($A=Mn,Co,V$) wykazują bogaty diagram fazowy na płaszczyźnie pole magnetyczne- temperatura (H-T), przy czym wykresy fazowe (H-T) są silnie anizotropowe w zależności od orientacji pola magnetycznego w stosunku do osi krystalograficznych. Dużą anizotropię wykazuje nawet związek MnV_2O_8 , w którym Mn^{2+} ma orbitalny stan singletowy w stanie podstawowym. Dlatego głównym celem pracy [H4] było zbadanie wkładu anizotropii jedno-jonowej w ogólną anizotropię. Praca ma modelowy charakter, gdyż niemagnetyczną matrycę o strukturze Kagomé intencjonalnie domieszkowano niewielką ilością jonów manganu, aby zredukować oddziaływania wymienne.

Pochłanianie rezonansowe zaobserwowane w doświadczeniu zostało związane z jodem Mn^{2+} , który zajmuje w sieci krystalicznej dwie krystalograficznie nieekwiwalentne pozycje: „spine” oraz „cross-tie”. Dobrze rozróżnialny sygnał od różnych położzeń pozwolił na określenie parametrów pola krystalicznego dla każdej z tych pozycji. Na podstawie analizy intensywności pochłaniania przez jony w różnych pozycjach krystalograficznych stwierdzono, że domieszka Mn^{2+} została jednorodnie rozproszona w sieci krystalicznej zastępując stechiometryczne pozycje Mg^{2+} . Położenie linii rezonansowych okazało się silnie anizotropowe, dlatego zmierzono kątowe zależności widma rezonansowego w trzech nawzajem prostopadłych płaszczyznach. Analiza wyników doświadczalnych jonów Mn^{2+} przeprowadzono za pomocą hamiltonianu spinowego, zawierającego oddziaływania zeemanowskie, nadsubtelne oraz wyrazy, opisujące początkowe rozszczepienie poziomów spinowych bez pola magnetycznego. Wyznaczono lokalną symetrię najbliższego otoczenia jonów Mn^{2+} , która okazała się symetrią osiową dla pozycji "cross-tie" i rombowa dla pozycji "spine". Określono składowe tensorów czynników g oraz struktury nadsubtelnej dla obu pozycji Mn^{2+} . Oprócz dominującego pochłaniania od pojedynczych jonów, zaobserwowano też słaby rezonans związany z parami wymiennymi $Mn^{2+}-Mn^{2+}$. Z analizy temperaturowej zależności intensywności linii rezonansowych widma par określono całość wymiany $J=41$ K. Oprócz tego oszacowano anizotropowe i bikwadratowe oddziaływania wymienne.

W pracy [H6,H7] metodą rezonansu paramagnetycznego zastosowano do zbadania struktury magnetycznej w nowo odkrytych polimerach koordynacyjnych, zawierających kompleksy organiczne z pierwiastkami z grupy przejściowej. Ogromne zainteresowanie takimi związkami w ostatnich latach związane jest z możliwością wytworzenia w sposób kontrolowany polimerów koordynacyjnych o z góry ustalonej strukturze krystalicznej, właściwościach fizycznych i magnetycznych. Często struktura magnetyczna takich związków jest niejednorodna ze względu na zróżnicowanie oddziaływań wymiennych między atomami magnetycznymi, gdy oddziaływanie wymienne odbywa się poprzez różnorakie mostki ligandowe. Warto zauważyć, że zazwyczaj w tej dziedzinie dominującą metodą badań właściwości magnetycznych są pomiary magnetyczne i , w szczególności, pomiary podatności magnetycznej j z reguły w materiałach sproszkowanych.

W pracach [H6,H7] zaprezentowano wyniki pomiarów w kryształach polimerowych. Dodatkowo w pracy [H6] zmierzono również EPR w sproszkowanej próbce.

Przedmiotem badań w pracy [H6] był jednowymiarowy polimer koordynacyjny $[\text{Cu}_4(\text{L})_2(\mu_1, 1\text{-OAc})_2(\mu_1, 3\text{-OAc})_4]_n$. Zbadano temperaturowe zależności sproszkowanej próbki oraz kątowe zależności linii rezonansowej kryształu. Do opisu danych eksperymentalnych zaproponowano model, w którym niejednorodna struktura magnetyczna polimeru zawiera dwa różne rodzaje par Cu-Cu, połączone oddziaływaniem wymiany (dimery). Jedna z par Cu-Cu jest związana oddziaływaniem ferromagnetycznym, natomiast drugi rodzaj par jest połączony oddziaływaniem antyferromagnetycznym. Określono wartości czynnika g i parametry początkowego rozszczepienia dla antyferromagnetycznej pary wymiennej, co wykorzystano do określenia całek wymiany dla obu rodzajów par wymiennych na podstawie pomiarów podatności magnetycznej.

Przedmiotem badań w pracy [H7] był kryształ $\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{Cu}_4\text{N}_{24}\text{O}_4(\text{NO}_3)_4$, w którym wedle danych krystalograficznych atomy miedzi w sposób samoorganizujący się wytworzyły siatkę z klastrów 2×2 z symetrycznie ułożonymi ligandami. Wewnątrz takiego tetrameru atomy miedzi związane są silnym oddziaływaniem wymiany, natomiast między tetramerami, wskutek dużej odległości, istotnym może być tylko oddziaływanie dipolowe. Zainteresowanie związkami z silnie magnetycznie oddziałującymi klastrami wynika stąd, że mogą one wykazywać zachowanie typowe dla magnesu molekularnego (single molekule magnet). Również od strony poznawczej, ciekawe jest zrozumienie natury magnetyzmu w takich samoorganizujących się strukturach. Klaster wymienne są najprostszymi ferro- lub antyferromagnetykami, gdzie oddziaływanie wymienne musi być uwzględniane dla małej liczby jonów magnetycznych. Z drugiej strony, ich właściwości magnetyczne zależą w dużym stopniu od symetrii, stanów spinowych jonów magnetycznych i struktury najbliższego otoczenia (ligandów). Wszystkie te czynniki silnie wpływają na widmo EPR dlatego technika mikrofalowa gra ważną rolę w badaniach takich materiałów.

Zbadano temperaturową zmianę widma EPR w tych materiałach. Okazało się, że zawiera ono kilka linii rezonansowych, które różnie zachowują się w funkcji temperatury. Po przeprowadzeniu analizy danych, określono dwa różne źródła pochłaniania mikrofalowego. Jedno z nich powiązано z pojedynczymi jonami Cu^{2+} , zachowującymi się paramagnetycznie. Ten niewielki ułamek pojedynczych jonów Cu^{2+} powiązано z zanieczyszczeniami niekontrolowanymi w postaci wytrąceń mikrokryształitów azotanów miedzi na powierzchni kryształu. Natomiast drugim, głównym źródłem pochłaniania są antyferromagnetycznie związane tetramery Cu_4 . Sygnał rezonansowy od tetramerów ma postać anizotropowej struktury subtelnej złożonej z kilku linii mających nieliniową zależność temperaturową. Analizę widma tetrameru przeprowadzono za pomocą następującego Hamiltonianu spinowego:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^4 \mu_B \vec{H} \vec{g}_i \hat{S}_i + \hat{S}_1 \tilde{J} \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \tilde{J} \hat{S}_4 + \hat{S}_2 \tilde{J} \hat{S}_3 + \hat{S}_3 \tilde{J} \hat{S}_4 \quad (2)$$

gdzie tensor \tilde{J} opisuje biliniowa wymianę.

Dokładną diagonalizację numeryczną Hamiltonianu spinowego (2) przeprowadzono w celu obliczenia położenia linii rezonansowych za pomocą specjalnie opracowanego programu komputerowego. Wszystkie policzone pola rezonansowe udało się powiązać z odpowiednimi liniami rezonansowymi w widmie doświadczalnym. Z zależności temperaturowej intensywności przejść rezonansowych wewnątrz multipletów tetrameru określono izotropową część oddziaływań

wymiany. Obecność struktury subtelnej wskazuje na istnienie początkowego rozszczepienia (ZFS) multipletów tetrameru, przy czym ani wymiana izotropowa, ani pole krystaliczne działając na Cu^{2+} nie mogło być przyczyną początkowego rozszczepienia. W pracy [H7] zaproponowano, że główny wkład do ZFS jest spowodowany istnieniem niediagonalnych składowych tensora \tilde{J} (J_{ij} , $i \neq j$) związanych z wymianą anizotropową.³ Ze względu na wysoką symetrię S_4 klastra Cu_4 założono, że antysymetryczna część wymiany anizotropowej odnosząca się do oddziaływań

Dzialoszynskiego-Morii jest zerowa ($J_{ij} - J_{ji} = 0$) i w przybliżeniu niediagonalne elementy \tilde{J} zostały opisane przez jeden parametr $J_{ij} = J_{ji}$ ($i < j$) = D związany z symetryczną wymianą anizotropową. Za pomocą procedury najmniejszych kwadratów określono parametry Hamiltonianu spinowego przy którym policzone pola rezonansowe bardzo dobrze odtwarzają doświadczalną zależność kątową struktury subtelnej.

W pracy [H8] zbadano wpływ domieszkowania strontem Sr^{2+} na strukturę elektronową w kryształach roztworów stałych $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ga}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$ (LSGM). Współczynnik x/y był kluczowym parametrem w tym badaniu. Dwa zestawy próbek z rosnącym współczynnikiem x/y wytworzono oczekując pojawienia się przewodnictwa wyłącznie związanego z efektem delokalizacji dziur, a nie z oddziaływaniem podwójnej wymiany, jak to jest w przypadku, na przykład, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Zasadność takiego oczekiwania polegała na tym, że związki wyjściowe o podobnej strukturze perowskitowej (jak manganit LaMnO_3 albo La_2CuO_4), będąc jednocześnie i antyferromagnetykami i izolatorami, po domieszkowaniu dwuwartościowymi jonami (takimi jak Ca^{2+} , Sr^{2+}) stawały się przewodnikami. Wprowadzając jony magnetyczne (Mn) do matrycy niemagnetycznej o strukturze perowskitu (LaGaO_3), zbadano zmianę struktury elektronowej pod wpływem wzrostu koncentracji domieszki Sr^{2+} . Badania mikrofalowe w pracy [H8] dopełniono badaniami optycznymi i pomiarami podatności magnetycznej.

Ustalono, że nawet przy bardzo małej koncentracji manganu, ujawniają się dowody niejednorodnego rozkładu jonów manganu i ich tendencje do segregacji, do tworzenia par lub większych klastrów sprzężonych wymianą antyferromagnetyczną. Po stopniowym wzroście poziomu domieszkowania strontem, ale przy stałym stężeniu Mn, następuje wzrost wartości efektywnego momentu magnetycznego μ_{eff} manganu przy jednoczesnym spadku intensywności pochłaniania rezonansowego Mn^{4+} . Ponieważ nie zaobserwowano łatwo wykrywalnego metodą EPR widma Mn^{2+} , oznacza to, że następuje dynamiczna zmiana wartościowości manganu Mn z początkowej Mn^{4+} do Mn^{3+} .

Analiza danych eksperymentalnych wskazuje, że, przy zwiększeniu poziomu domieszkowania strontem kompensacja ładunku odbywa się poprzez wytworzenie defektów elektronowych - dziur. Wyniki dostarczają mocnych dowodów na delokalizację dziur w kryształach ze współczynnikiem $x/y > 1$. Analiza temperaturowej zależności szerokości linii rezonansowej pokazuje nagłą zmianę z prawie temperaturowo niezależnego zachowania dla $x/y = 1$ do aktywowanego termicznie zwężenia dla $x/y > 1$. Zwężenie zostało przypisane wewnętrznemu ruchowi jonu Mn^{4+} , który jest związany z drganiem kompleksu MnO_6 , indukowaną dynamiczną zmianą wartościowości $\text{Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$. Na podstawie danych EPR określono zmniejszenie wysokości bariery energetycznej lokalizującą dziurę w zależności od poziomu domieszkowania strontem. Badania eksperymentalne jonów

³ I. Dzialoshinsky, Phys. Chem. Solids 4 (1958) 241-255.

manganu uzupełniono teoretyczną analizą parametrów ZFS dla jonów Mn^{4+} (spin $S = 3/2$) w ramach modelu superpozycji. Teoretyczne przewidywania, przy założeniu rombowej symetrii, potwierdziły wyniki doświadczalne.

Podsumowanie

W cyklu publikacji przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych metodą spektroskopii mikrofalowej struktury magnetycznej w wybranych kryształach. Znaczna część przedstawionych badań dotyczy fundamentalnych zjawisk w magnetyzmie i ma istotne znaczenie poznawcze i aplikacyjne.

Do najważniejszych wyników zaliczam:

Wykrycie uporządkowania ładunkowego na powierzchni cienkiej warstwy manganitowej $La_{0.7}Mn_{1.3}O_{2.84}$ w postaci periodycznej struktury paskowej o nanoskopowych rozmiarach. Zaproponowanie jakościowego wytłumaczenia mikroskopowej natury powierzchniowej anizotropii magnetycznej w ramach modelu niejednorodności powierzchniowej. Zaobserwowanie odwracalnej czasowo rekonstrukcji powierzchni przy wygrzaniu warstwy w atmosferze tlenowej.

Pokazanie, że w przypadku cienkich warstw, spektroskopia mikrofalowa może z powodzeniem zastąpić technikę nieelastycznego rozpraszania neutronów czy brillouinowskiego rozpraszania światła w badaniach dynamiki spinowej.

Wykrycie skomplikowanej struktury defektowej w kryształach $FeTe_{1-x}Se_x$ związanej z niejednorodnym rozkładem atomów Te, Se w sieci krystalicznej. Technika rezonansu ferromagnetycznego identyfikowała obecność dwóch obcych faz magnetycznych: ziarna heksagonalnej fazy magnetycznej Fe_7Se_8 wbudowane w macierzystą sieć krystaliczną oraz wytrącenia Fe_3O_4 na powierzchni kryształu.

Identyfikacja stanów spinowych kobaltu w kobaltycie $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ ($x = 0,1, 0,2$). Pokazanie, że poszerzenie linii rezonansowej jest skutkiem niejednorodności przestrzennej, która musi być obecna przy przypadkowym rozkładzie jonów wapnia, przyczyniając się w ten sposób do powstania efektywnej klasteryzacji atomów kobaltu. Zaobserwowanie pochłaniania nierezonansowego w kobaltytach $La_{0.8}Ca_{0.2}CoO_3$ i $TbBaCo_2O_{5.5}$, które w przypadku pierwszego kryształu zostało powiązane z tłumieniem mikrofal w warstwie przypowierzchniowej metalowych klasterek ferromagnetycznych natomiast w drugim kryształach - z obecnością struktury domenowej.

Przedstawienie nowej metody eksperymentalnej wyznaczania wielkości efektu magnetokalorycznego w oparciu o pomiary nierezonansowego pochłaniania mikrofalowego. Pokazanie, że, w pobliżu magnetycznego przejścia fazowego, istnieje prosta relacja funkcjonalna pomiędzy magnetyzacją a nierezonansową absorpcją mikrofalową, która pozwala zastosować standardowe różniczkowe równanie termodynamiczne Maxwella, wiążące wariację entropii z wariacją magnetyzacji, do oszacowania zmiany entropii pod wpływem przyłożonego pola magnetycznego.

Określenie symetrii lokalnego otoczenia jonu Mn^{2+} i parametrów Hamiltonianu spinowego dla dwóch krystalograficznie nieekwiwalentnych pozycji w kryształach $(Mg_{1-x}Mn_x)_3V_2O_8$ ($x=0.01$) o

strukturze Kagomé metodą rezonansu paramagnetycznego. Zaobserwowanie widma rezonansowego par wymiennych $Mn^{2+} - Mn^{2+}$, z którego określono całą wymianę oraz oszacowano wymianę bikwadratową.

Identyfikacja dwóch różnych rodzajów par wymiennych $Cu^{2+} - Cu^{2+}$, połączonych oddziaływaniem ferromagnetycznym oraz antyferromagnetycznym w jednowymiarowym polimerze koordynacyjnym $[Cu_4(L)_2(\mu 1, 1-OAc)_2(\mu 1, 3-OAc)_4]_n$. Określenie czynników g i parametrów rozszczepienia początkowego dla antyferromagnetycznej pary wymiennej.

Zaobserwowanie widma EPR dla klastra miedzanego 2×2 (tetramera) w kryształach polimeru $C_{60}H_{60}Cu_4N_{24}O_4(NO_3)_4$ z samoorganizującą się strukturą magnetyczną. Obliczenie poziomów energetycznych dla pojedynczego tetramera w kształcie płaskiego kwadratu w narożnikach którego znajdują się atomy Cu^{2+} . Obliczenie położenia oraz intensywności przejść rezonansowych w ramach struktury energetycznej tetramera dla opisu wyników doświadczalnych. Obliczenie całki wymiany izotropowej między najbliższymi sąsiadami jonów miedzi. Opisanie obserwowanej struktury subtelnej w widmie tetramera przy założeniu istnienia niezerowej symetrycznej wymiany anizotropowej.

Ustalenie, że w roztworach stałych $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mn_y)O_3$ z nadstechiometryczną zawartością strontu ($x/y > 1$) głównym mechanizmem kompensacji ładunku jest powstanie defektów elektronowych – dziur. Określenie symetrii lokalnego otoczenia jonów Mn^{4+} w sieci krystalicznej, wyznaczenie eksperymentalnych parametrów Hamiltonianu spinowego i teoretyczny opis w ramach modelu superpozycyjnego. Zaobserwowanie termicznie aktywowanego zwiężenia linii rezonansowej w widmie Mn^{4+} , wytłumaczone wewnętrznym ruchem jonów manganu związanym z efektem delokalizacji dziur.

Pavlo Aleshkevych

Warszawa 05.10.2015