AUTOREFERAT

Jacek Gurgul
Kraków, 2014-03-10

I. Życiorys

Imię i Nazwisko: Jacek Gurgul

Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

Magister fizyki, Wydział Matematyki i Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 1997.
„Badanie własności magnetycznych międzymetalicznych związków gadolinu metodą spektroskopii mössbauerowskiej dla jąder ^{155}Gd"

Doktor nauk fizycznych, Wydział Matematyki i Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 2002.
„Badanie własności magnetycznych i transportowych tlenków i układów międzymetalicznych zawierających gadolin"

Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

X 1997 – IX 1998	Wydział Matematyki i Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, asystent stażysta
1998 – 2002	Wydział Matematyki i Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, doktorant
2003	LETI/CEA, Grenoble, Francja, staż podoktorski (post-doc)
I 2004 – IX 2004	Wydział Matematyki i Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, samodzielny fizyk
X 2004 –	Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera, Polska Akademia Nauk, Kraków, adiunkt

Nagrody i wyróżnienia

2001 stypendium im. Stanisława Estreichera, Uniwersytet Jagielloński
2010, 2011, 2012 nagroda Dyrektora IKiFP dla najlepszych adiunktów

Doświadczenie badawcze

- Badania materiałowe. Preparatyka tlenków oraz związków międzymetalicznych. Charakteryzacja strukturalna przy użyciu proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej. Efekt Mössbauera w szerokim zakresie temperatur i dla różnych jąder mössbauerowskich: ^{57}Fe, ^{99}Ru, ^{119}Sn i ^{155}Gd. Pomiary magnetyczne przy użyciu magnetometrów Lake Shore oraz SQUID. Pomiary oporu elektrycznego metodą 4-punktową.
- Statyczna i dynamiczna charakteryzacja urządzeń mikroelektronicznych. Pomiary szumów niskoczęstotliwościowych w różnorodnych układach elektronicznych m.in. typu high-k czy MOSFET z ultra-cienką bramką.

- Badania w obszarze cienkich warstw i nanostruktur. Wytwarzanie i charakteryzacja cienkich warstw metodami MBE, XPS, UPS, LEED oraz AES w warunkach ultra-wysokiej próżni. Badania właściwości magnetycznych układów cienkowarstwowych metodami CEMS, VSM, MOKE i mikroskopii Kerra.

Dydaktyka

- 1997–2002 i 2004, prowadzenie zajęć dydaktycznych na Uniwersytecie Jagiellońskim
- 2005-2014, prowadzenie wykładów z technik badania powierzchni dla doktorantów w IKiFP i AGH.

Dane bibliometryczne

Jestem współautorem 50 recenzowanych publikacji naukowych (47 po doktoracie) ujętych w bazie Journal Citation Reports (JCR) oraz 64 doniesień konferencyjnych. Według baz danych ISI Web of Science, Scopus oraz Google Scholar (10.03.2014) moje prace były cytowane 510 razy (w tym 439 razy bez samocytowań), a ich indeks Hirscha wynosi 11. Sumaryczny *impact factor* według listy JCR wynosi 114.6[1].

[1] Zastosowano wartość indeksu zgodną z rokiem publikacji każdego z artykułów, za wyjątkiem prac opublikowanych w latach 2013 i 2014, dla których przyjęto wartość indeksu z *JCR Science Edition 2012*. Aktualne informacje można uzyskać korzystając z serwisu *ResearcherID* (kod badacza: J-2269-2012).

II. Przebieg pracy naukowej

Przed doktoratem

Początki moich zainteresowań fizyką i chemią sięgają szkoły podstawowej. Będąc uczniem 8 klasy (1987 r.) zostałem pierwszym w historii szkoły podwójnym laureatem olimpiad matematycznej (II m.) i fizycznej (V m.). Dalsza nauka w renomowanym Technikum Chemicznym w Oświęcimiu w klasie o specjalizacji elektryczna i elektroniczna automatyka przemysłowa pozwoliły mi nie tylko rozwijać moje zainteresowania w dziedzinie nauk ścisłych, ale dodatkowo poszerzyć je o wiedzę z zakresu elektrotechniki, elektroniki i automatyki.

Kolejnym ważnym etapem w moim życiu było studiowanie fizyki na Uniwersytecie Jagiellońskim. Na trzecim roku studiów wybrałem specjalizację fizyka fazy skondensowanej, w której to dziedzinie pracuję do dziś. Pracę magisterską obroniłem z wyróżnieniem w roku 1997. Promotorem pracy był prof. Krzysztof Tomala, ekspert od oddziaływań nadsubtelnych badanych metodą spektroskopii mössbauerowskiej. W tym czasie moje zainteresowania dotyczyły głównie właściwości magnetycznych związków międzymetalicznych zawierających gadolin. Wykorzystanie do badań magnetyzmu rezonansowej absorpcji kwantów gamma na jądrach ^{155}Gd niosło ze sobą duży potencjał naukowy. Z uwagi na ogromny przekrój czynny gadolinu na wychwyt neutronów termicznych, do badań struktury magnetycznej nie można było zastosować, standardowych w takiej sytuacji, pomiarów neutronograficznych. Określenie struktury magnetycznej odbywało się zatem pośrednio, poprzez analizę oddziaływań nadsubtelnych. Podczas przygotowywania pracy magisterskiej zapoznałem się z techniką produkcji związków międzymetalicznych oraz ich charakteryzacją strukturalną przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej. Wykonałem serie pomiarów absorpcji rezonansowej kwantów gamma dla jąder ^{155}Gd na związkach typu GdTX (T = Cu, Ni; X = Al, Si, Ge, In). Badania były prowadzone w szerokim zakresie temperatur (od kilku kelwinów do temperatury pokojowej) co wymagało zaznajomienia się z techniką pomiarów w niskich temperaturach. Podczas realizacji tematyki pracy magisterskiej podjąłem współpracę z prof. Kazimierzem Łątką dotyczącą związków z grupy RTSn (R = lantanowiec, T = Au, Ag, Rh). Nasza współpraca dotyczyła również badań mössbauerowskich, ale z wykorzystaniem izotopu ^{119}Sn. Tematykę tą kontynuujemy do dziś, a część wyników naszej współpracy stanowi podstawę prac wskazanych w cyklu habilitacyjnym.

Podczas rocznego stażu asystenckiego w Instytucie Fizyki UJ (1997 r.) prowadziłem zarówno działalność naukową jak i dydaktyczną. Szereg zajęć (ćwiczenia, pracownie, pokazy) prowadzonych przeze mnie ze studentami fizyki, chemii i biofizyki pozwoliło mi w praktyce wykorzystać wiedzę zdobytą podczas wykładów studium nauczycielskiego dotyczących dydaktyki i metodyki nauczania fizyki. Również w tym czasie powoli poszerzałem zakres moich zainteresowań naukowych na zjawiska transportowe zachodzące w związkach tlenkowych zawierających gadolin. Między innymi zajmowałem się właściwościami magnetycznymi i transportowymi nadprzewodników rutenowych typu Ru-1212, w których zaobserwowano współistnienie nadprzewodnictwa i ferromagnetyzmu. Dzięki podjęciu nowej tematyki wzbogaciłem swoją wiedzę o znajomość metod pomiarów magnetycznych (waga Cahna, magnetometr Lake Shore), transportowych (4-punktowa metoda pomiaru rezystancji) oraz spektroskopii mössbauerowskiej jąder ^{119}Sn i ^{99}Ru.

W latach 1998-2002 byłem doktorantem w IF UJ. Podczas studiów doktoranckich zajmowałem się głównie związkami tlenkowymi zawierającymi gadolin i/lub ruten. Do tej grupy należały oprócz wspomnianego powyżej ferromagnetycznego nadprzewodnika $RuSr_2GdCu_2O_8$, związki o strukturze pyrochloru: $Gd_2T_2O_7$ (T = Ru, Ti, Sn), $Y_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ i $Gd_{2-x}Bi_xRu_2O_7$ oraz związki o strukturze perowskitu: $Sr_{1-x}Ca_xRuO_3$. Wszystkie te materiały

produkowałem metodą reakcji w fazie stałej. Następnie wykonywałem analizę rentgenograficzną, pomiary oporowe metodą czteropunktową, pomiary magnetyczne na magnetometrze typu SQUID oraz pomiary mössbauerowskie dla jąder ^{99}Ru i ^{155}Gd. Warto tutaj wspomnieć, że powyższe związki nadal są intensywnie badane na świecie z uwagi na bardzo ciekawe właściwości fizyczne przejawiające się m.in. w mikro- i makroskopowym współistnieniu ferromagnetyzmu i nadprzewodnictwa, występowaniu przejścia metal-izolator, przewodnictwie typu VRH oraz geometrycznej frustracji oddziaływań wymiennych prowadzących do ciekawych struktur magnetycznych. Za działalność naukową podczas moich studiów doktoranckich uzyskałem w 2001 roku prestiżowe stypendium im. St. Estreichera. Moja praca doktorska pt. „Badanie własności magnetycznych i transportowych tlenków i układów międzymetalicznych zawierających gadolin", napisana pod kierownictwem prof. K. Tomali, została wyróżniona przez komisję egzaminacyjną. Nadmienię, że w okresie studiów doktoranckich brałem aktywny udział w przygotowywaniu i testowaniu źródeł mössbauerowskich ^{99}Ru, co umożliwiło w późniejszym okresie podjęcie badań absorpcji rezonansowej z izotopem ^{99}Ru. Pomiary absorpcji rezonansowej dla jąder ^{99}Ru były przeprowadzone przez naszą grupę po raz pierwszy w Polsce, a uzyskane wyniki są światowej jakości.

Podczas studiów doktoranckich w ramach działalności dydaktycznej prowadziłem przez szereg lat zajęcia na I-ej Pracowni Fizycznej. Dzięki gruntownemu przygotowaniu z elektroniki opiekowałem się głównie trudniejszymi doświadczeniami z dziedziny elektryczności i magnetyzmu. Jestem autorem kilku instrukcji do ćwiczeń.

Po doktoracie

W roku 2003 odbyłem 10-miesięczny staż naukowy w laboratorium charakteryzacji układów mikroelektronicznych LETI-CEA w Grenoble. W tym czasie dogłębnie poznałem metody statycznej i dynamicznej charakteryzacji najnowszych układów elektronicznych takich jak: elementy SOI, tranzystory MOSFET high-k, kondensatory z ultra-cienką warstwą SiO_2. Rozwijałem technikę pomiarów niskoczęstotliwościowych szumów w magnetycznych półprzewodnikach. Pomagałem przy testowaniu nowego software'u do tych badań, gdzie również aktywnie wykorzystywałem wiedzę z zakresu elektroniki i automatyki zdobytą jeszcze w szkole średniej. Niestety, badania w znaczącej części są objęte klauzulą tajności z uwagi na prototypowe rozwiązania stosowane przez firmy takie jak Motorola, Sun Microsystems czy Philips. Opublikowane z tego okresu dwie prace stanowią zaledwie niewielką część zgromadzonego bardzo ciekawego materiału badawczego.

Po powrocie do kraju zostałem zatrudniony na stanowisku samodzielnego fizyka w Zakładzie Radiospektroskopii IF UJ kierowanym przez prof. Jerzego Blicharskiego, gdzie kontynuowałem badania właściwości magnetycznych i transportowych związków międzymetalicznych i tlenkowych oraz przygotowywałem się do rozszerzenia możliwości pomiarowych o spektroskopię mössbauerowską z wykorzystaniem izotopu ^{145}Nd. Plany uległy modyfikacji ponieważ pod koniec 2004 r. zmieniłem miejsce zatrudnienia.

Od października 2004 r. jestem zatrudniony w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN im. Jerzego Habera gdzie pracuję w grupie prof. Józefa Koreckiego zajmującej się badaniami fizykochemicznymi powierzchni ciał stałych ciekawych z punktu widzenia katalizy lub magnetyzmu. W tym czasie, dzięki dostępowi do wielokomorowego systemu UHV poznałem szereg zagadnień z dziedziny ultra-wysokiej próżni oraz zapoznałem się z metodami otrzymywania epitaksjalnych układów cienkowarstwowych i charakteryzacji ich powierzchni (m.in. LEED, AES, UPS). Charakteryzacja powierzchni materiałów katalitycznych i magnetycznych prowadzona jest *in situ* przy zastosowaniu zaawansowanych

metod analizy właściwości strukturalnych i elektronowych powierzchni wykorzystujących mikroskopie ze skanującą sondą STM/AFM oraz spektroskopie elektronowe XPS, UPS i AES. Warto tutaj dodać, że dzięki zastosowaniu przenośnej komory próżniowej możliwe jest przenoszenie próbek w warunkach UHV pomiędzy siostrzanymi systemami w IKiFP i AGH oferującymi komplementarne techniki preparacyjne i analityczne.

W latach 2008-2011 byłem kierownikiem grantu MNiSW pt. „Oddziaływanie wymienne typu "exchange-bias" w układach epitaksjalnie osadzanych metali 3d i 4f na polarnych i nie-polarnych podłożach tlenków metali przejściowych", w którym badałem wpływ czynników strukturalnych i chemicznych na właściwości magnetyczne układów dwuwarstwowych. Właśnie w tych badaniach mogłem w pełni wykorzystać komplementarność w/w wielokomorowych układów UHV. Na przykład, cienkowarstwowe układy Fe/CoO/MgO i CoO/Fe/MgO wytworzone przy użyciu epitaksji z wiązki molekularnej w aparaturze znajdującej się w IKiFP zostały następnie przeniesione do systemu UHV w AGH i zmierzone magnetycznie *in situ* przy wykorzystaniu spektroskopii mössbauerowskiej CEMS oraz *ex situ* przy użyciu mikroskopii Kerra i magnetooptycznego efektu Kerra (MOKE).

W chwili obecnej zajmuję się głównie badaniem zjawisk fizykochemicznych zachodzących na powierzchni otrzymanych układów, takich jak dysocjacja, adsorpcja, dyfuzja powierzchniowa, reakcje chemiczne na powierzchni, desorpcja, segregacja powierzchniowa, kinetyka wzrostu warstw. Analizę powierzchni ciał stałych litych i proszkowych oraz nanostruktur wykonuję metodą spektroskopii elektronów XPS. Prowadzę intensywne badania w obszarze soli heteropolikwasów o strukturze Keggina (m.in. $Ag_3PW_{12}O_{40}$, $Ag_3PMo_{12}O_{40}$), zeolitów BEA zawierających metale 3d oraz katalizatorów Pd/Au na nośnikach polimerowych i krzemionkowych. W przypadku próbek zawierających żelazo, staram się łączyć analizę wyników XPS z wynikami uzyskanymi metodą spektroskopii mössbauerowskiej. Kontynuuję również badania właściwości magnetycznych układów dwu- i wielowarstwowych zbudowanych z warstw ferro- i antyferromagnetycznych na powierzchniach polarnych i nie-polarnych charakteryzujących się występowaniem oddziaływania wymiennego typu „exchange-bias". Wykonuję prace zlecone i ekspertyzy dotyczące określenia składu chemicznego powierzchni próbek, stanu utlenienia i charakteru elektronowego pojedynczych ultra-cienkich warstw metalicznych i tlenkowych oraz badam naturę wiązań chemicznych występujących na analizowanych powierzchniach. Nadal intensywnie współpracuję z prof. Pöttgenem oraz prof. Łątką w obszarze badań magnetycznych międzymetalicznych związków zawierających pierwiastki ziem rzadkich.

Od 2005 r. regularnie prowadzę wykłady ze spektroskopii elektronowych dla doktorantów IKiFP, AGH oraz projektu Mol-Med w ramach wykładów kursowych. Jestem członkiem Rady Naukowej IKiFP PAN jako przedstawiciel adiunktów.

III. Wykaz publikacji wchodzących w skład cyklu habilitacyjnego

Jako osiągnięcie naukowe zgłaszam jednotematyczny cykl dziewięciu publikacji pt.: „Magnetyczne i elektronowe właściwości międzymetalicznych związków z grupy RERhSn (RE - lantanowiec)" składający się z następujących prac naukowych:

[H1] K. Łątka, R. Kmieć, J. Gurgul, M. Rams, A.W. Pacyna, T. Schmidt and R. Pöttgen
„Structure, Magnetic Properties and ^{119}Sn Mössbauer Spectroscopy of PrRhSn"
Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 3101-3109
IF = 1.725, 16 cytowań
udział: 50 %, opracowanie wyników pomiarów magnetycznych, wykonanie pomiarów spektroskopii mössbauerowskiej, opracowanie i dyskusja wyników, napisanie manuskryptu

[H2] K. Łątka, R. Kmieć, J. Gurgul, A.W. Pacyna, M. Rams, T. Schmidt and R. Pöttgen
„Magnetic ordering in NdRhSn"
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 301 (2006) 359-370
IF = 1.212, 11 cytowań
udział: 50 %, opracowanie wyników pomiarów magnetycznych, wykonanie pomiarów spektroskopii mössbauerowskiej, opracowanie i dyskusja wyników, napisanie manuskryptu

[H3] J. Gurgul, K. Łątka, A.W. Pacyna, Y. Verbovytsky, B. Heying, S. C. Peter, R. Pöttgen
„Hyperfine interactions studied by ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy in SmRhSn"
Hyperfine Interactions 184 (2008) 33-38
IF = 0.209, 2 cytowania
udział: 70 %, opracowanie wyników pomiarów magnetycznych, wykonanie pomiarów spektroskopii mössbauerowskiej, opracowanie i dyskusja wyników, napisanie manuskryptu

[H4] K. Łątka, J. Gurgul, A.W. Pacyna, Y. Verbovytsky, B. Heying, S. C. Peter, R. Pöttgen
„Mössbauer and magnetic characterization of TbRhSn"
Hyperfine Interactions 184 (2008) 39-43
IF = 0.209, 5 cytowań
udział: 40 %, analiza widma dyfrakcyjnego, wykonanie pomiarów spektroskopii mössbauerowskiej, opracowanie i dyskusja wyników, dyskusja całości manuskryptu

[H5] K. Łątka, J. Gurgul, A.W. Pacyna, Y. Verbovytsky, J. Przewoźnik, S.C. Peter, R. Pöttgen
„Bulk and local properties of DyRhSn"
Journal of Alloys and Compounds 480 (2009) 81-83
IF = 2.135, 4 cytowania
udział: 40 %, wykonanie pomiarów spektroskopii mössbauerowskiej, opracowanie i dyskusja wyników, dyskusja całości manuskryptu

[H6] J. Gurgul, K. Łątka, A.W. Pacyna, S.C. Peter, R. Pöttgen
„^{119}Sn Mössbauer spectroscopy of the intermetallic compound HoRhSn"
Intermetallics 18 (2010) 129-133
IF = 2.327, 6 cytowań
udział: 70 %, opracowanie wyników pomiarów magnetycznych, wykonanie pomiarów spektroskopii mössbauerowskiej, opracowanie i dyskusja wyników, napisanie manuskryptu

[H7] K. Łątka, J. Gurgul, A.W. Pacyna, R. Pöttgen
„Electronic and Magnetic Properties of Ternary Stannides RERhSn (RE = Tb, Dy and Ho)"
Solid State Phenomena 170 (2011) 74-77
2 cytowania
udział: 40 %, wykonanie pomiarów spektroskopii mössbauerowskiej, opracowanie i dyskusja wyników, dyskusja całości manuskryptu

[H8] J. Gurgul, K. Łątka, A.W. Pacyna, R. Pöttgen
„Probing the SmRhSn magnetic state by AC/DC magnetic measurements and ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy"

Intermetallics 22 (2012) 154-159
IF = 1.857 1 cytowanie
udział: 70 %, opracowanie wyników pomiarów magnetycznych, wykonanie pomiarów spektroskopii mössbauerowskiej, opracowanie i dyskusja wyników, napisanie manuskryptu

[H9] J. Gurgul, K. Łątka, A.W. Pacyna, S.C. Peter, R. Pöttgen,
„TbRhSn and DyRhSn - Detailed Magnetic and ^{119}Sn Mössbauer Spectroscopic Studies"
Intermetallics 46 (2014) 56-64
IF = 1.857/2012
udział: 70 %, opracowanie wyników pomiarów magnetycznych, wykonanie pomiarów spektroskopii mössbauerowskiej, opracowanie i dyskusja wyników, napisanie manuskryptu

Oświadczenia współautorów określające indywidualny wkład każdego z nich znajdują się w dołączonych załącznikach.

IV. Omówienie celu naukowego prac wchodzących w skład cyklu habilitacyjnego

Spośród ponad tysiąca znanych związków międzymetalicznych, trójskładnikowe układy zawierające pierwiastki ziem rzadkich *RE*TX (*RE* – lantanowiec, T – metal przejściowy, X – pierwiastek p-elektronowy) stanowią najobszerniej badaną grupę [1]. Jest to związane z występowaniem w tych związkach wielu intrygujących zjawisk fizycznych takich jak efekt Kondo, fluktuacje walencyjności, zachowanie ciężkofermionowe, przejścia metamagnetyczne, nadprzewodnictwo czy duży magnetoopór, za co głównie odpowiedzialny jest stopień hybrydyzacji między elektronami 4f i elektronami przewodnictwa [2]. Mimo intensywnych badań niektóre z w/w zjawisk ciągle są niezrozumiałe z punktu widzenia teorii. Mnogość powstających modeli teoretycznych oraz ich kontrowersyjność wymaga ustawicznej weryfikacji doświadczalnej. Sytuacja jest jeszcze bardziej złożona gdyż układy *RE*TX charakteryzują się rozmaitymi strukturami krystalograficznymi oraz różnymi typami uporządkowania momentów magnetycznych [2]. Wymienione wyżej zjawiska, a także różnorodność struktur krystalograficznych i magnetycznych występujących w tych układach sprawia, że związki międzymetaliczne *RE*TX, mimo kilkudziesięcioletniej historii badań, nadal są w centrum zainteresowania wielu grup badawczych.

Prezentowany cykl habilitacyjny pt. **„Magnetyczne i elektronowe właściwości międzymetalicznych związków z grupy *RE*RhSn (*RE* - lantanowiec)"** obejmujący 9 prac naukowych opublikowanych w latach 2005-2014 jest wynikiem współpracy naszej grupy (IF UJ) z grupą w IFJ PAN oraz grupą Prof. Rainera Pöttgena z Uniwersytetu Westfalskiego w Münster. Warto tutaj wspomnieć, że grupa z Münster przygotowała i scharakteryzowała strukturalnie nasze próbki, podczas gdy koledzy z IFJ pomogli nam w wykonaniu pomiarów magnetycznych oraz udostępnili aparaturę do pomiarów spektroskopii mössbauerowskiej.

Międzymetaliczne związki typu *RE*TSn (gdzie *RE* stanowi ziemię rzadką, a T jest metalem przejściowym typu *d* były ostatnio dość intensywnie badane [3-16 i referencje tam zawarte]. Natomiast rodzina tych związków gdzie T = Rh jest stosunkowo słabo poznana, za wyjątkiem związku CeRhSn wykazującego fluktuującą walencyjność [17-24] oraz ciężkofermionowego YbRhSn [25-30], dla których jednak przeważają badania makroskopowe. W opublikowanych pracach [H1-H9] przedstawiono rezultaty badań sześciu związków międzymetalicznych z rodziny *RE*RhSn: NdRhSn, PrRhSn, SmRhSn, TbRhSn, DyRhSn i HoRhSn, które systematycznie uzupełniają naszą wiedzę o tej grupie. Obok klasycznych makroskopowych pomiarów magnetycznych AC i DC przeprowadzono także badania mikroskopowe za pomocą spektroskopii rezonansowej promieniowania gamma. Zastosowanie do badań próbnika mössbauerowskiego w postaci jąder ^{119}Sn, występujących naturalnie w badanych związkach, dało możliwość znacznego rozszerzenia możliwości badawczych. Uzyskano istotne informacje o polaryzacji spinowej elektronów przewodnictwa w miejscu diamagnetycznych jąder cyny, co było w wielu przypadkach pomocne przy określaniu struktury magnetycznej. Dodatkowo uzyskano także ważne informacje o polu krystalicznym poprzez pomiar oddziaływania kwadrupolowego.

W celu przeprowadzenia systematycznych badań strukturalnych, magnetycznych oraz spektroskopowych zsyntezowano szereg związków potrójnych *RE*RhSn przy użyciu pieca łukowego umożliwiającego topienie próbek w atmosferze ochronnej argonu. Ze względu na istotne znaczenie obróbki termicznej na właściwości fizyczne opracowano optymalną technologię przygotowania próbek. Badania magnetometryczne wykonane na wadze Cahna oraz przy użyciu magnetometru Lake Shore dostarczyły precyzyjnych statycznych (pomiary DC) i dynamicznych (pomiary AC) charakterystyk magnetycznych.

Zastosowanie spektroskopii mössbauerowskiej (SM) z wykorzystaniem izotopu ^{119}Sn pozwoliło na wyznaczenie parametrów oddziaływań nadsubtelnych dających istotne informacje na temat struktury elektronowej badanych związków. Informacje takie są tym cenniejsze, że ta technika pomiarowa jest metodą lokalną i daje opis tego, co dzieje się w otoczeniu danego jądra mössbauerowskiego, a nie uśrednia po całej próbce jak to jest w przypadku badań magnetometrycznych. Na tej podstawie możliwa była szczegółowa analiza porównawcza umożliwiająca na poziomie mikroskopowym głębsze zrozumienie podstawowych mechanizmów wpływających na charakter obserwowanych zjawisk, co w przyszłości może mieć fundamentalne znaczenie dla swoistej inżynierii materiałowej przybliżającej do wytwarzania materiałów o z góry zadanych właściwościach.

Zastosowanie techniki SM pozwoliło również na uzyskanie unikalnej informacji na temat zmian gęstości ładunkowej i spinowej oraz na temat dynamiki procesów fluktuacji ładunku i spinu. Lokalna czułość metody rezonansowej spektroskopii gamma (SM) umożliwia badanie korelacji spinowo-spinowych nawet powyżej temperatury przejścia magnetycznego, to jest w przypadku, gdy długo-zasięgowe oddziaływanie magnetyczne już nie występuje, co jest równoznaczne z brakiem przestrzennej koherencji momentów magnetycznych w obrębie całej próbki. Podstawowym warunkiem obserwacji niezerowego pola magnetycznego w miejscu próbnika mössbauerowskiego jest wystarczająco wolna ewolucja czasowa funkcji korelacji, przy czym skala czasowa jest określona przez częstość Larmora precesji magnetycznego momentu jądrowego w lokalnym polu. SM jest przy tym znakomitym narzędziem do śledzenia fluktuacji ładunkowych. Szczegółowa analiza numeryczna widm uzyskanych w szerokim zakresie temperatur (1.8 – 300 K) pozwoliła na wyznaczenie wartości parametrów nadsubtelnych oraz ich ewolucji w funkcji temperatury. Na tej podstawie udało się uzyskać, niezależnie od pomiarów magnetycznych, temperatury przejść fazowych z przebiegu wyznaczonych wartości magnetycznego pola nadsubtelnego w funkcji temperatury. W procesie dopasowywania danych eksperymentalnych otrzymano następujące parametry: przesunięcia izomeryczne, stałe oddziaływania kwadrupolowego oraz efektywne pola magnetyczne w miejscu jądra. Ciekawą informacją jest zależność tych parametrów od liczby atomowej lantanowca. Ponieważ przesunięcie izomeryczne bezpośrednio związane jest z faktem, że elektrony *s* mają skończone prawdopodobieństwo przebywania w miejscu jądra, to zachowanie się wartości przesunięcia izomerycznego od liczby atomowej lantanowca daje informację o zmianie gęstości ładunkowej elektronów *s* w obszarze jądra mössbauerowskiego niosąc wartościową informację na temat struktury elektronowej badanych materiałów.

Zarówno spektroskopia mössbauerowska na jądrach ^{119}Sn jak i klasyczna magnetometria są szeroko opisane w literaturze, dlatego w niniejszym autoreferacie omówiono nieco dokładniej tylko zagadnienia konieczne do lepszego zrozumienia wyników prezentowanych w publikacjach stanowiących osiągnięcie habilitacyjne. Dyskusję podzielono tematycznie na kilka podrozdziałów.

- **Magnetyczne pole nadsubtelne typu transfer**

Magnetyczne pole nadsubtelne H_{hf} wyindukowane w miejscu jądra daje się zapisać w ogólnej postaci jako:

$$H_{hf} = H_{L,S} + H_{core} + H_{sp} + H_{tr} + H_{dip}$$

gdzie poszczególne elementy sumy opisują: (i) $H_{L,S}$ – pole magnetyczne wyindukowane przez orbitalny i spinowy moment magnetyczny jonu; (ii) H_{core} – wkład od spolaryzowanych elektronów rdzenia typu *s*; (iii) H_{sp} – pole pochodzące od elektronów przewodnictwa

spolaryzowanych przez własne momenty magnetyczne; (iv) H_{tr} – przyczynek typu transfer, pochodzący od elektronów przewodnictwa spolaryzowanych poprzez oddziaływanie wymiany ze zlokalizowanymi momentami magnetycznymi na sąsiednich jonach; (v) H_{dip} – suma przyczynków dipolowych w miejscu jądra mössbauerowskiego. W przypadku izotopu ^{119}Sn mamy do czynienia z dość szczególnym przypadkiem, a mianowicie wiadomo jest, że atom cyny nie posiada własnego momentu magnetycznego. Fakt ten powoduje, że pierwsze trzy czynniki w powyższym wzorze są równe zero, co prowadzi do wniosku, że główny przyczynek do nadsubtelnego pola magnetycznego H_{hf}, obserwowanego w miejscu jądra ^{119}Sn pochodzi od polaryzacji elektronów przewodnictwa wyindukowanej przez momenty magnetyczne sąsiednich jonów w sieci krystalicznej (H_{tr}). Gdy wszystkie momenty magnetyczne w sieci krystalicznej są ułożone kolinearnie, to również pole H_{tr} ma ten sam kierunek. Warto także zauważyć, że pole magnetyczne pochodzące od sąsiednich dipolowych momentów magnetycznych (H_{dip}) w stopach i związkach międzymetalicznych jest zwykle zaniedbywalnie małe. A zatem, dość prosta interpretacja pochodzenia pola H_{hf} powoduje, że pomiary oddziaływań nadsubtelnych z izotopem ^{119}Sn są dobrym próbnikiem magnetycznego uporządkowania sąsiednich jonów magnetycznych w sieci krystalicznej. W celu wyznaczenia z widm absorpcji rezonansowej kierunku uporządkowania momentów magnetycznych, konieczne jest określenie położenia układu osi głównych tensora gradientu pola elektrycznego działającego w miejscu jąder próbnika (tutaj cyny) względem osi krystalograficznych badanej substancji.

- **Symetria układu krystalicznego typu ZrNiAl i wybór kierunków osi głównych gradientu pola elektrycznego (GPE)**

Wszystkie prezentowane w niniejszym autoreferacie związki międzymetaliczne z rodziny *RE*RhSn krystalizują w strukturze heksagonalnej typu ZrNiAl (grupa przestrzenna $P\bar{6}2m$), która jest uporządkowaną trójskładnikową wersją dobrze znanej struktury typu Fe_2P. Geometrycznie struktury *RE*RhSn są zbudowane z dwóch różnych graniastosłupów trygonalnych zawierających w środku atomy Rh: $Rh^{(1)}Sn_3RE_6$ oraz $Rh^{(2)}Sn_6RE_3$. Dystorsje tych graniastosłupów mogą prowadzić do pojawienia się superstruktur [30, 31], ale w przypadku badanych związków nie zaobserwowano żadnych cech charakterystycznych potwierdzających ich występowanie. Warto także zauważyć, że jony ziemi rzadkiej tworzą w płaszczyźnie bazowej (**ab**) sieć zbliżoną do tzw. sieci *kagomé*, w której to topologii oddziaływania antyferromagnetyczne prowadzą to geometrycznej frustracji spinów.

Atomy cyny zajmują w sieci krystalicznej typu ZrNiAl pozycję o symetrii punktowej *m*2*m*. Oznacza to, że lokalna symetria położenia atomów Sn zawiera dwie wzajemnie do siebie prostopadłe płaszczyzny symetrii. Jedna z nich jest równoległa do osi krystalograficznej **c** i dla trzech atomów cyny zajmujących nierównoważne pozycje w komórce elementarnej, zawiera w sobie osie krystalograficzne **a**, **b** lub **a**+**b**. Druga płaszczyzna jest prostopadła do heksagonalnej osi **c**. Z własności symetrii tensora gradientu pola elektrycznego (GPE) wynika, że z każdą płaszczyzną zwierciadlaną jest związana, prostopadła do niej, oś główna GPE. Widać zatem, że do poprawnego opisu konieczne jest powiązanie trzech różnych pozycji krystalograficznych obsadzanych przez atomy Sn z trzema (równoważnymi po obrocie wokół osi **c** o kąt 120° i 240°) układami osi głównych tensora GPE. W ogólnym przypadku można zatem oczekiwać, że widma rezonansowe nawet prostych magnetycznych struktur kolinearnych będą opisywane trzema składowymi o tych samych wartościach parametrów nadsubtelnych: H_{hf}, ΔE_Q, δ_{IS} czy η, ale o różnych wartościach kątów polarnych θ i φ. Dla niektórych struktur magnetycznych wystarczy jednak do opisu mniejsza ilość składowych.

Do ostatecznego powiązania ze sobą kierunku osi głównych GPE z kierunkiem osi krystalograficznych niezbędne jest określenie kierunku osi V_{zz} (lub innej równoważnej) względem osi heksagonalnej **c**. Wyniki moich badań wykonanych na izostrukturalnych związkach GdNiAl oraz $Tb_{0.9}Gd_{0.1}NiAl$ [J. Gurgul, praca doktorska, 2002] pozwoliły na jednoznaczne wyznaczenie kierunku osi V_{yy} jako równoległego do osi krystalograficznej **c**. W konsekwencji, oś główna V_{zz} leży w płaszczyźnie bazowej i we wszystkich trzech nierównoważnych pozycjach obsadzanych przez jądra Sn jest równoległa odpowiednio do osi **a**, **b** lub **a**+**b**. Takie założenie przyjęto również przy opracowywaniu widm mössbauerowskich wszystkich związków *RE*RhSn, a otrzymane wyniki zostały potwierdzone wynikami badań neutronograficznych dowodząc tym samym poprawności przyjętego założenia.

- **Znikanie przyczynku walencyjnego dla Sn^{4+}**

Gradient pola elektrycznego w miejscu jądra atomowego można opisać sumą dwóch przyczynków: walencyjnego i sieciowego. Pierwszy przyczynek pochodzi od elektronów znajdujących się na niezapełnionych powłokach walencyjnych i jest równy zeru dla wykazujących sferycznie symetryczny rozkład ładunku jonów (np. dla Sn^{4+}). Przyczynek sieciowy to przyczynek wnoszony przez sąsiednie jony w sieci krystalicznej. Generalnie znak stałej oddziaływania kwadrupolowego ΔE_Q wyznacza się w stanie uporządkowania magnetycznego. Dla substancji, które nie wykazują własności magnetycznych, wyznaczenie znaku stałej ΔE_Q wymaga zwykle wykonania pomiaru w zewnętrznym polu magnetycznym lub użycia próbki w postaci monokryształu.

- **Współczynniki pola krystalicznego**

Pewne dodatkowe informacje o strukturze magnetycznej badanych związków można uzyskać z analizy oddziaływania kwadrupolowego. Jeżeli potraktujemy wyniki badań absorpcji rezonansowej wykonanych na izotopie ^{155}Gd w GdRhSn [32] jako referencyjne, to wartość i znak stałej oddziaływania kwadrupolowego dają bardzo użyteczne informacje dla związków o tej samej strukturze krystalograficznej z innymi ziemiami rzadkimi. Jest to związane z faktem, że jon Gd^{3+} należy do bardzo stabilnych pod względem magnetycznym, a jego stan spektroskopowy $^8S_{7/2}$ charakteryzuje się sferycznym rozkładem ładunków elektronów na powłoce 4*f*, co powoduje, że wkład walencyjny jest równy zero. Zatem, gadolin można traktować jako doskonałą sondę sieciowego przyczynku do gradientu pola elektrycznego. Jeżeli zapiszemy Hamiltonian pola krystalicznego $\boldsymbol{H}_{CEF}$ w postaci sumy operatorów Stevensa $\boldsymbol{O}_l^m$:

$$\boldsymbol{H}_{CEF} = \sum_{l,m} B_l^m \boldsymbol{O}_l^m$$

gdzie współczynniki B_l^m opisują wkłady różnych multipolowych momentów rozkładu gęstości ładunkowej elektronów z powłoki *4f* do całkowitej energii oddziaływania, to można związać ze sobą stałą oddziaływania kwadrupolowego z parametrem B_2^0 pola krystalicznego wyrażonym w kelwinach następującym wzorem:

$$B_2^0\,(\mathrm{K}) = -90.25 \cdot \alpha_J \cdot \langle r^2 \rangle_{4f} \cdot \Delta E_Q(^{155}\mathrm{Gd})$$

gdzie $\langle r^2 \rangle_{4f}$ jest drugim momentem radialnej funkcji powłoki $4f$ wyrażonym w jednostkach atomowych, a α_J oznacza wartość odpowiedniego czynnika Stevensa [33, 34].

Liczbę różnych od zera współczynników B_l^m określa symetria sieci krystalicznej. Zazwyczaj czynnik B_2^0 jest najważniejszym źródłem jednojonowej anizotropii magnetycznej. Zakładając, że B_2^0 jest wiodącym członem Hamiltonianu $\boldsymbol{H_{CEF}}$ można pokazać, że jego znak pozwala przewidywać preferowany kierunek ustawienia momentów magnetycznych pierwiastków ziem rzadkich w izostrukturalnych związkach, bez konieczności wykonywania pomiarów neutronograficznych.

Wyznaczona w związku GdRhSn [32] stała oddziaływania kwadrupolowego ΔE_Q dla ^{155}Gd jest ujemna. Dla jonów ziem rzadkich w izostrukturalnych związkach *RE*RhSn należy spodziewać się zatem ujemnej wartości B_2^0 kiedy $\alpha_J < 0$ (np. dla Pr, Tb i Dy), natomiast dodatniej wartości kiedy $\alpha_J > 0$ (np. dla Sm, Tm i Yb). Zatem, można oczekiwać, że dla związków z Pr, Tb i Dy kierunek momentów magnetycznych ziemi rzadkiej będzie równoległy do krystalograficznej osi ***c***, a dla związków z Sm, Tm i Yb będzie prostopadły do tej osi.

➢ Metody opisu dystrybucji magnetycznego pola nadsubtelnego

Widma mössbauerowskie zarówno stopów jak i związków mieszanych często charakteryzują się poszerzeniem linii rezonansowych. Jest to związane z przypadkowym (statystycznym) obsadzaniem pozycji krystalograficznych przez atomy różnego rodzaju, co skutkuje pojawieniem się dystrybucji magnetycznego pola nadsubtelnego, gradientu pola elektrycznego oraz przesunięcia izomerycznego. Efekty rozrzutu w/w parametrów nadsubtelnych są widoczne w poszerzeniu linii lorentzowskich (m.in. wzrasta przekrój czynny na absorpcję w wykładniku całki transmisyjnej). Zaletą modelu Czjzeka-Bergera [35] zaproponowanego do opisu dystrybucji parametrów oddziaływań nadsubtelnych jest brak jego zależności od kształtu rozkładu tych parametrów. W przypadku pola magnetycznego H_{hf}, średnia wartość pola $\langle H_{hf} \rangle$, drugi moment rozkładu pola $M_2(H_{hf}) = \Sigma_i w_i(H_{hf,i} - \langle H_{hf} \rangle)^2$ oraz wyższe momenty są dopasowywane jako niezależne parametry. Jak pokazano w pracy [36], analiza otrzymanych parametrów rozkładu pola magnetycznego może prowadzić do cennych wniosków dotyczących magnetycznej niejednorodności próbki i w konsekwencji do wytłumaczenia różnicy pomiędzy wartościami momentów magnetycznych otrzymanych z pomiarów magnetycznych i neutronograficznych.

Modelem znacznie częściej używanym do opisu dystrybucji magnetycznego pola nadsubtelnego jest model Wivela-Mørupa [37] będący rozwinięciem metod analizy Philipsa [38] i Twomeya [39] z warunkami brzegowymi nałożonymi na funkcję dystrybucji. W metodzie tej zakłada się szeroką i kwazi-ciągłą dystrybucję pola H_{hf}, a dopasowanie widm metodą iteracyjną daje krzywą rozkładu prawdopodobieństwa $F(H_{hf})$. Kształt rozkładu $F(H_{hf})$ w funkcji temperatury daje niejednokrotnie wskazówki o tym czy struktura magnetyczna jest współmierna, czy nie. Z kolei, niezerowa wartość $F(H_{hf})$ powyżej temperatury przejścia magnetycznego świadczy o występowaniu krótkozasięgowych korelacji spinowych. Warto tutaj również wspomnieć, że metoda Wivela-Mørupa może z powodzeniem być używana do analizy próbek, w których domieszki powodują częściową utratę krystaliczności [40] oraz dla nieuporządkowanych stopów i szkieł metalicznych [41 i referencje tam zawarte]. Również w tym podejściu, dystrybucja parametrów nie zależy „a priori" od przyjętego modelu.

➢ Zwięzły opis wyników uzyskanych w pracach stanowiących cykl habilitacyjny

[H1] K. Łątka, R. Kmieć, J. Gurgul, M. Rams, A.W. Pacyna, T. Schmidt and R. Pöttgen „Structure, Magnetic Properties and ^{119}Sn Mössbauer Spectroscopy of PrRhSn" *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 3101-3109

Praca [H1] prezentuje strukturalne, magnetyczne i spektroskopowe właściwości trójskładnikowego związku międzymetalicznego PrRhSn otrzymanego metodą topienia w piecu łukowym. Badania strukturalne wykonano zarówno dla próbki polikrystalicznej jak i dla wybranych monokryształów, co pozwoliło z dużą precyzją określić typ struktury, parametry komórki elementarnej, odległości międzyatomowe oraz grupę przestrzenną. PrRhSn krystalizuje w strukturze heksagonalnej typu ZrNiAl ($P\bar{6}2m$), w której atomy Rh obsadzają dwa krystalograficznie niezależne położenia o koordynacji trygonalnej. Zarówno atomy rodu jak i atomy cyny tworzą trójwymiarową sieć, w której atomy prazeodymu obsadzają miejsca wewnątrz zdystorsjowanych kanałów heksagonalnych.

Badania magnetyczne przeprowadzono w modach pracy stało- i zmiennoprądowym (DC i AC odpowiednio) przy użyciu magnetometru SQUID (MPMS XL5) oraz susceptometru Lake Shore 7225. Z krzywej podatności magnetycznej wyznaczono paramagnetyczną temperaturę Curie θ_P = 2.9 K oraz efektywny moment magnetyczny μ_{eff} = 3.64 μ_B, który jest zbliżony do wartości teoretycznej obliczonej dla swobodnego jonu Pr^{3+} wynoszącej 3.58 μ_B. Dodatnia wartość θ_P oraz wypłaszczenie w niskotemperaturowej części zależności $\chi^{-1}(T)$ sugerują dominujący charakter oddziaływań ferromagnetycznych w niskich temperaturach dla PrRhSn. Obserwacja ta została potwierdzona obecnością wąskiej pętli histerezy w temperaturze T = 2 K. Krzywa magnetyzacji w funkcji pola nie nasyca się nawet w polu o wartości 50 kOe. Ekstrapolowana wartość momentu nasycenia (1.85 μ_B/Pr dla $1/H \rightarrow 0$) jest znacznie mniejsza niż wartość teoretyczna $g_J \times J$ = 3.20 μ_B/Pr, co jest związane z anizotropią magnetokrystaliczną. Temperatura Curie T_C = 3.0 K wyznaczona z pomiarów ZFC podatności DC dobrze zgadza się z wartością maksimum części rzeczywistej podatności AC wynoszącej $T_{max}(\chi')$ = 2.8 K.

Pomiary spektroskopii mössbauerowskiej dla jąder ^{119}Sn przeprowadzono w szerokim zakresie temperatur 1.95-300 K. Wyznaczono parametry oddziaływań nadsubtelnych oraz ich zależności temperaturowe. Widma w obszarze uporządkowania magnetycznego analizowano przy użyciu dwóch metod rozkładu parametrów nadsubtelnych: Czjzeka-Bergera [35] i Wivela-Mørupa [37]. Tylko wykorzystanie drugiej metody dało zadowalające rezultaty, a otrzymane rozkłady magnetycznych pól nadsubtelnych pozwoliły na sformułowanie tezy o współistnieniu składowej ferro- i antyferromagnetycznej w najniższych temperaturach, co powinno być wynikiem niekolinearnego charakteru uporządkowania momentów magnetycznych prazeodymu. Warto tutaj wspomnieć, że kierunek momentów magnetycznych Pr jest zbliżony do krystalograficznej osi **c**, co zostało poparte szczegółową analizą parametrów nadsubtelnych takich jak kąty polarne i znak oddziaływania kwadrupolowego ΔE_Q w odniesieniu do układu osi głównych tensora gradientu pola elektrycznego. Temperatura Curie T_C^M = 3.5 K wyznaczona z krzywej Brillouina dla J = 4 (Pr^{3+}) w ramach przybliżenia pola molekularnego jest nieznacznie większa niż T_C otrzymane z makroskopowych pomiarów magnetycznych. Przesunięcie izomeryczne δ_{IS} = 1.83 mm/s, słabo zmieniające się z temperaturą, jest charakterystyczne dla cyny Sn^{4+} w związkach międzymetalicznych.

Warto tutaj wspomnieć, że późniejsze prace Mihalik *et al.* [42, 43] prezentujące wyniki badań na monokryształe PrRhSn, zostały zainspirowane przez pracę [H1] i potwierdziły wyniki w niej prezentowane wykonane na próbce polikrystalicznej. Stwierdzono m.in., że uporządkowanie ferromagnetyczne poniżej T_C = 2.9 K wykazuje silną jednoosiową

anizotropię magnetokrystaliczną (z polem anizotropii ~ 65 T). Ponadto, nadmiarowy moment magnetyczny przypisano wyindukowaniu niewielkiego momentu magnetycznego w miejscu atomów Rh poprzez hybrydyzację stanów elektronowych Rh 4d, Pr 5d i Sn 5p. Wyznaczono także bardzo zbliżone (do naszych) wartości charakterystycznych stałych magnetycznych dla tego materiału.

[H2] K. Łątka, R. Kmieć, J. Gurgul, A.W. Pacyna, M. Rams, T. Schmidt and R. Pöttgen „Magnetic ordering in NdRhSn"
Journal of Magnetism and Magnetic Materials 301 (2006) 359-370

Praca [H2] prezentuje wyniki badań strukturalnych, magnetycznych i spektroskopowych wykonanych na polikrystalicznym NdRhSn. Do określenia struktury krystalograficznej wykorzystano dodatkowo monokryształy NdRhSn. Parametry sieciowe wyznaczone dla obu form krystalicznych są w doskonałej zgodności, ale jednocześnie różnią się od parametrów określonych w oryginalnej pracy Routsi *et al.* [44], co wskazuje na istotne różnice w składzie chemicznym, a co za tym idzie różnice w właściwościach magnetycznych są zapewne tego wynikiem. NdRhSn krystalizuje w heksagonalnej strukturze ZrNiAl o cechach opisanych powyżej.

Stałoprądowe pomiary magnetyczne pozwoliły wyznaczyć θ_P = –6.7 K oraz μ_{eff} = 3.50 μ_B zbliżone do wartości teoretycznej dla Nd^{3+} równej 3.62 μ_B. Niewielka ujemna wartość θ_P mogłaby sugerować korelacje antyferromagnetyczne, jednakże krzywa podatności magnetycznej w niskich temperaturach gwałtownie rośnie po czym ma tendencję do nasycenia, co sugeruje uporządkowanie ferromagnetyczne. Również pętla histerezy z polem koercji rzędu 750 Oe zmierzona w temperaturze T = 2.3 K wspiera hipotezę o korelacjach ferromagnetycznych. Próbka nie osiąga nasycenia w polu 50 kOe, a ekstrapolowany moment magnetyczny 1.55 μ_B/Nd (1/H → 0) jest daleki od wartości teoretycznej wynoszącej 3.27 μ_B/Nd. Temperaturę Curie T_C = 10.6 K wyznaczono z pomiarów ZFC/FC podatności magnetycznej. Przeprowadzono szczegółowe badania temperaturowe podatności magnetycznej AC w funkcji częstotliwości i wartości pól H_0 i H_{AC} oraz jej wyższych harmonicznych. Pomiary te służyły nie tylko bardziej precyzyjnemu wyznaczeniu temperatur krytycznych przejść magnetycznych ale również określeniu ich dynamiki. Otrzymane charakterystyki potwierdziły występowanie przejścia ferromagnetyk-paramagnetyk w temperaturze krytycznej T_C = 10.3 K. Ponadto stwierdzono, że rodzaj obserwowanych zmian w funkcji f, H_0 i H_{AC}, charakterystyczny dla układów z sieciowym momentem magnetycznym (np. ferromagnetyki, ferrimagnetyki czy szkła spinowe), może być wynikiem wewnętrznej struktury domenowej lub zjawiska klasteryzacji.

Z pomiarów mössbauerowskich na jądrach ^{119}Sn określono parametry struktury nadsubtelnej oraz ich zależności temperaturowe w szerokim zakresie temperatur 1.85–300 K. Do rozkładu pól nadsubtelnych zastosowano metodę Wivela-Mørupa [37], a otrzymana w najniższych temperaturach symetryczna funkcja $F(H_{hf})$ sugeruje ferromagnetyczne uporządkowanie momentów magnetycznych Nd. W nieco wyższych temperaturach (T > 7 K) pojawia się szeroki rozkład $F(H_{hf})$ co wskazuje na koegzystencję składowych ferro- i antyferromagnetycznych np. w postaci helikoidalnego rozkładu momentów magnetycznych Nd. Wyznaczone z analizy widm mössbauerowskich wartości kątów polarnych sugerują uporządkowanie momentów magnetycznych Nd wzdłuż kierunku krystalograficznego **c**. Półempiryczne przewidywania preferowanego kierunku momentów magnetycznych oparte na wyznaczeniu parametru B_2^0 w rozwinięciu Stevensa Hamiltonianu pola krystalicznego również znalazły potwierdzenie w naszych eksperymentach. Temperaturowa zależność magnetycznego pola nadsubtelnego dobrze jest opisywana krzywą Brillouina dla J = 9/2,

a otrzymana temperatura Curie T_C = 9.9 K jest zbliżona do wartości uzyskanej w pomiarach makroskopowych.

Późniejsze badania wykonane przez Mihalik *et al.* [45, 46] potwierdziły występowanie jednoosiowej anizotropii z osią łatwą magnetyzacji wzdłuż kierunku krystalograficznego **c**. Przy czym różnica pomiędzy wyznaczonym eksperymentalnie momentem nasycenia, a wartością dla swobodnego jonu Nd^{3+} została powiązana z bardziej złożoną (niż prosty ferromagnetyk) strukturą magnetyczną w stanie podstawowym. Autorzy sugerują również istnienie, w wąskim przedziale temperatur 7.6–9.8 K, struktury antyferromagnetycznej, co tłumaczyłoby szeroki rozkład funkcji $F(H_{hf})$ otrzymanej w naszych eksperymentach mössbauerowskich. Powyższe wyniki, a w szczególności fakt, że nawet zewnętrzne pole o wartości 14 T, nie jest w stanie nasycić momenty magnetyczne neodymu do wartości większej niż 2/3 dla swobodnego jonu Nd^{3+} potwierdzają nasze wnioski o bardziej złożonej strukturze magnetycznej NdRhSn w niskich temperaturach.

[H3] J. Gurgul, K. Łątka, A.W. Pacyna, Y. Verbovytsky, B. Heying, S. C. Peter, R. Pöttgen
„Hyperfine interactions studied by ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy in SmRhSn"
Hyperfine Interactions 184 (2008) 33-38

Praca [H3] jest pracą prezentowaną na konferencji ICAME'07 i z uwagi na ograniczenia edytorskie zawiera tylko najbardziej istotne informacje strukturalne, magnetyczne i spektroskopowe dotyczące SmRhSn. Znacznie bardziej szczegółowe wyniki są prezentowane w pracy [H8], która jest kontynuacją i znaczącym poszerzeniem naszych badań nad właściwościami magnetycznymi i elektronowymi SmRhSn.

Temperaturowa zależność podatności magnetycznej zmierzona w modzie ZFC nie daje się opisać zależnością typu Curie-Weiss, co uniemożliwiło wyznaczenie parametrów takich jak θ_P czy μ_{eff}. Jest to najprawdopodobniej związane z mieszaniem się poziomów o różnych J (wyższe poziomy w multipletach są obsadzane termicznie z uwagi na małą przerwę pomiędzy stanem podstawowym z J = 5/2, a pierwszym stanem wzbudzonym z J = 7/2) oraz wzajemnym znoszeniem się przyczynków orbitalnych i spinowych (z uwagi na mały czynnik Landego stanu podstawowego Sm^{3+} g_L = 2/7) do momentu magnetycznego 4*f*. Ponadto, w układach metalicznych znaczącą rolę może grać również polaryzacja elektronów przewodnictwa. Z krzywej $\chi(T)$ wyznaczono punkt przegięcia T_C = 14.5 K oraz temperaturę w której podatność osiąga maksimum T_M = 7.0 K.

Zaprezentowano wyniki badań mössbauerowskich dla próbki SmRhSn w obszarze paramagnetycznym (T = 30 K) oraz w obszarze uporządkowania magnetycznego (T = 4.2 K). Dzięki temu, że widmo zmierzone w T = 4.2 K ma specyficzny, dobrze rozdzielony charakter (co jest zazwyczaj spełnione dla $|\Delta_m| \gg |\Delta_Q|$, gdzie $|\Delta_m|$ i $|\Delta_Q|$ są wartościami odpowiednio magnetycznego i kwadrupolowego rozszczepienia) wyznaczono w sposób jednoznaczny komplet parametrów nadsubtelnych (δ_{IS} = 1.75 mm/s, ΔE_Q = 1.14, θ = 90°, φ = 0° oraz η = 0.23). Szczegółowa analiza tych parametrów w oparciu o zależności pomiędzy osiami krystalograficznymi struktury typu ZrNiAl, a osiami głównymi tensora gradientu pola elektrycznego, wsparta przewidywaniami teorii pola krystalicznego, pozwoliła określić kierunek momentów magnetycznych Sm na prostopadły do heksagonalnej osi **c**.

[H4] K. Łątka, J. Gurgul, A.W. Pacyna, Y. Verbovytsky, B. Heying, S. C. Peter, R. Pöttgen
„Mössbauer and magnetic characterization of TbRhSn"
Hyperfine Interactions 184 (2008) 39-43

Praca [H4] prezentuje wstępne wyniki badań strukturalnych, magnetycznych i spektroskopowych na polikrystalicznej próbce TbRhSn. Badany związek krystalizuje

w strukturze heksagonalnej typu ZrNiAl. Wyznaczone parametry sieciowe a = 754.2 pm i c = 379.6 pm są zgodne z wartościami prezentowanymi we wcześniejszych i późniejszych pracach [47-50]. Pomiary podatności magnetycznej wykonane w modzie stałoprądowym pokazały w niskich temperaturach zachowanie charakterystyczne dla antyferromagnetyka. Wyznaczona z maksimum podatności temperatura Néela T_N = 20.8 K jest nieco wyższa niż wartości publikowane przez innych autorów [49-51]. W przeciwieństwie do wyników prezentowanych w pracy [51] nie zaobserwowano dodatkowego przejścia magnetycznego w T = 6.2 K. Niewielka negatywna wartość paramagnetycznej temperatury Curie θ_P = –5.1 K potwierdziła występowanie korelacji AF. Wyznaczony magnetyczny moment efektywny μ_{eff} = 9.75 μ_B idealnie zgadza się z wartością 9.72 μ_B dla swobodnego jonu Tb^{3+}, co prowadzi do wniosku, że całość momentu magnetycznego jest związana tylko z jonami lantanowca.

Do opisu widm mössbauerowskich ^{119}Sn uzyskanych w temperaturze pokojowej i w T = 4.2 K użyto procedury, którą stosowano już we wcześniej opisanych pracach. Dobre dopasowanie widm uzyskano przy założeniu trójkątnego uporządkowania momentów magnetycznych terbu w płaszczyźnie bazowej. Wartości kątów polarnych pozwoliły na pozytywne zweryfikowanie proponowanej w pracy [48] struktury magnetycznej TbRhSn. Warto tutaj również wspomnieć, że zaobserwowano krótkozasięgowe korelacje spinowe powyżej temperatury przejścia (nie obserwowane w doświadczeniu neutronograficznym).

[H5] K. Łątka, J. Gurgul, A.W. Pacyna, Y. Verbovytsky, J. Przewoźnik, S.C. Peter, R. Pöttgen
„Bulk and local properties of DyRhSn"
Journal of Alloys and Compounds 480 (2009) 81-83

W pracy [H5] wykonano badania magnetyczne i spektroskopowe na polikrystalicznej próbce DyRhSn. Zaprezentowano wyniki pomiarów podatności magnetycznej AC i DC, z których wyznaczono θ_P = –2.8 K, μ_{eff} = 11.2 μ_B oraz T_N = 7.5 K. Wartość efektywnego momentu magnetycznego otrzymanego eksperymentalnie nieznacznie przekracza wartość wyliczoną teoretycznie dla swobodnego jonu Dy^{3+} (10.65 μ_B), co może sugerować, że niewielka cześć μ_{eff} jest związana z polaryzacją spinową w miejscu jonów Rh.

Wyniki pomiarów spektroskopii mössbauerowskiej dla jąder ^{119}Sn zaprezentowano tylko dla dwóch temperatur (293 i 4.2 K). Do poprawnego opisu struktury magnetycznej użyto, zaproponowanego w pracy [52], modelu trójkątnego uporządkowania momentów magnetycznych w płaszczyźnie bazowej. Jednocześnie stwierdzono, że przewidywania oparte na teorii grup, dopuszczające różne wartości momentów magnetycznych Dy w komórce elementarnej, nie znajdują potwierdzenia w naszych wynikach eksperymentalnych. Podobny wynik uzyskano w badaniach neutronograficznych [52], gdzie wyraźnie lepsze dopasowanie uzyskuje się przy założeniu, że w komórce elementarnej występują momenty magnetyczne dysprozu o jednakowej wartości.

[H6] J. Gurgul, K. Łątka, A.W. Pacyna, S.C. Peter, R. Pöttgen
„^{119}Sn Mössbauer spectroscopy of the intermetallic compound HoRhSn"
Intermetallics 18 (2010) 129-133

W pracy [H6] zaprezentowano wyniki badań magnetycznych i mössbauerowskich przeprowadzonych na próbce HoRhSn przygotowanej przez zespół Prof. Pöttgena metodą topienia łukowego. Szczegółowe informacje dotyczące krystalografii tego związku można znaleźć w pracy [30].

Pomiary podatności magnetycznej DC pozwoliły wyznaczyć paramagnetyczną temperaturę Curie θ_P = –1.65 K oraz moment efektywny μ_{eff} = 10.45 μ_B, który jest zbliżony

do teoretycznej wartości wyliczonej dla swobodnego jonu Ho^{3+} (10.60 μ_B). Z punktu przegięcia krzywej $\chi(T)$ mierzonej w modach ZFC/FC i dla różnych pól magnetycznych wyznaczono temperaturę krytyczną T_C = 6.5 K. W temperaturze T = 4.28 K zaobserwowano bardzo wąską pętlę histerezy, jednakże o kształcie charakterystycznym dla materiałów ferromagnetycznych. Maksymalne, dostępne w aparaturze, pole magnetyczne o wartości 57.5 kOe nie powoduje nasycenia momentów magnetycznych, a osiągana w tym polu wartość 6.2 μ_B/Ho jest daleka od wartości teoretycznej nasycenia (10 μ_B). Wykorzystanie pomiarów magnetycznych AC pokazało, że zmiana pola H_{AC} ma znaczący wpływ na straty energii w obszarze uporządkowania magnetycznego, co jest charakterystyczne dla struktur z sieciowym momentem magnetycznym, takich jak ferromagnetyki, ferrimagnetyki czy struktury niekolinearne. Temperatura krytyczna określona dla najmniejszego pola H_{AC} = 0.1 Oe wynosi T_C = 6.3 K i można ją traktować jako temperaturę Curie przejścia paramagnetyk-ferromagnetyk.

Pomiary spektroskopii Mössbauera dla jąder ^{119}Sn wykonano w szerokim zakresie temperatur (2–300 K) i wyznaczono temperaturowe zależności parametrów nadsubtelnych. Podobnie jak w w/w pracach do analizy wykorzystano metodę Wivela-Mørupa [37] rozkładu magnetycznych pól nadsubtelnych. W najniższych temperaturach funkcja rozkładu $F(H_{hf})$ jest opisana czterema składowymi typu Gaussowskiego. Składowa o najmniejszym polu H_{hf} jest związana z niewielkimi niedoskonałościami sieci takimi jak np. zamiana w pozycjach krystalograficznych atomów Rh i Sn. Pozostałe trzy składowe są charakterystyczne dla układów niekolinearnych, w których może występować zarówno składowa ferro- jak i antyferromagnetyczna. Co więcej, symetryczność składowych w funkcji rozkładu może być przesłanką za interpretacją niekolinearnego układu spinów w naszej próbce jako helikoidalnej struktury magnetycznej z wypadkowym momentem magnetycznym skierowanym wzdłuż osi krystalograficznej **c**. Kierunek taki jest również przewidywany na podstawie współczynnika B_2^0 pola krystalicznego wyznaczonego dla izostrukturalnego związku GdRhSn. Istotnie, wyniki badań neutronograficznych prezentowane w późniejszej pracy [53] potwierdziły występowanie kwadratowo-modulowanego uporządkowania momentów magnetycznych holmu wzdłuż krystalograficznej osi **c**.

Temperaturowa zależność nadsubtelnego pola magnetycznego dobrze jest opisywana krzywą Brillouina dla dwuwymiarowego modelu Isinga (J = 1/2). Jest to związane z dużą jednoosiową anizotropią jonów Ho^{3+}, co potwierdza także duża wartość współczynnika B_2^0 = –1.0 K. Temperatura Curie wyznaczona z pomiarów spektroskopowych jest w doskonałej zgodności z pomiarami magnetycznymi.

[H7] K. Łątka, J. Gurgul, A.W. Pacyna, R. Pöttgen
„Electronic and Magnetic Properties of Ternary Stannides RERhSn (RE = Tb, Dy and Ho)"
Solid State Phenomena 170 (2011) 74-77

Praca [H7], zawierająca materiały prezentowane na konferencji SCTE'2010, podsumowuje właściwości magnetyczne oraz spektroskopowe międzymetalicznych związków *RE*RhSn gdzie *RE* jest ciężkim lantanowcem (Tb, Dy, Ho). Ponadto, dość szeroko dyskutowany jest sposób wyliczenia współczynników B_2^0 i B_2^2 w rozwinięciu Stevensa Hamiltonianu pola krystalicznego z wykorzystaniem wartości eksperymentalnie otrzymanej stałej oddziaływania kwadrupolowego ΔE_Q w izostrukturalnym związku GdRhSn przy użyciu spektroskopii mössbauerowskiej dla jąder ^{155}Gd. Wyznaczone współczynniki pola krystalicznego dają poprawny kierunek momentów magnetycznych tylko w przypadku HoRhSn, co zostało potwierdzone wynikami neutronograficznymi. W przypadku pozostałych związków TbRhSn i DyRhSn, współczynnik B_2^0 nie jest dominującym i dlatego by uzyskać

poprawny wynik należałoby wziąć pod uwagę wyższe człony rozwinięcia pola krystalicznego. Warto też zwrócić uwagę, że wszystkie związki mają zbliżone właściwości elektronowe (np. podobne wartości parametrów ΔE_Q i δ_{IS}), przy zasadniczo różnych właściwościach magnetycznych oraz typie i kierunku uporządkowania momentów magnetycznych w niskich temperaturach.

[H8] J. Gurgul, K. Łątka, A.W. Pacyna, R. Pöttgen
„Probing the SmRhSn magnetic state by AC/DC magnetic measurements and ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy"
Intermetallics 22 (2012) 154-159

Praca [H8] jest kontynuacją pracy [H3] i zawiera wyniki szczegółowych badań magnetycznych i spektroskopowych polikrystalicznego SmRhSn. Głównym powodem dalszego zainteresowania tym związkiem były dwa fakty przytoczone w pracy [H3]: (i) wykrycie dodatkowego przejścia magnetycznego w temperaturze T_M = 7.0 K o nieznanym charakterze oraz (ii) temperaturowa zależność podatności magnetycznej, która nie spełnia prawa Curie-Weissa, w przeciwieństwie do wszystkich innych zbadanych przez nas związków *RE*RhSn, co w pewnym sensie czyni w tej grupie magnetyzm SmRhSn wyjątkowym.

Wykonano szczegółowe badania magnetyczne AC i DC w modach chłodzenia próbki w zewnętrznym polu magnetycznym o różnych wartościach (FC) oraz bez niego (ZFC). Krzywe magnetyzacji nawet w najniższych temperaturach (rzędu kilku kelwinów) nie nasycają się w polu osiągającym wartość 57.5 kOe. Ekstrapolowana wartość momentu nasycenia ($1/H \rightarrow 0$, T = 4.3 K) wynosi 0.14 μ_B/Sm, co jest wartością 5-krotnie mniejszą niż wartość przewidywana przez teorię dla swobodnego jonu Sm^{3+} (0.71 μ_B/Sm). Zapewne jest to związane z silnym wpływem pola krystalicznego oraz polaryzacji elektronów przewodnictwa. W temperaturze T = 4.3 K uzyskano, typową dla materiałów ferromagnetycznych, pętlę histerezy z polem koercji równym $H_C \sim 1.5$ kOe. W wyższych temperaturach pętle histerezy również są dobrze widoczne, ale z mniejszymi wartościami pola koercji oraz remanencji. Pomiary FC/ZFC podatności magnetycznej w różnych polach chłodzenia pozwoliły zidentyfikować nieznane przejście w pobliżu T = 7 K jako przejście związane z reorientacją spinów. Temperatura tego przejścia jest silnie zależna od wartości pola magnetycznego, przy której jest wykonywany pomiar. Do całkowitego zniszczenia tego przejścia wystarczy zewnętrzne pole o wartości 2.3 kOe. Potwierdzono wartość temperatury przejścia paramagnetyk-ferromagnetyk jako równą T_C = 14.2 K. Wyznaczono także wartości temperatury nieodwracalności tzn. temperatury w której krzywe ZFC i FC się rozchodzą. Z uwagi na brak przejścia typu λ na krzywych ZFC wykluczono stan szkła spinowego w niskich temperaturach. Uzyskanie pełnego obrazu właściwości magnetycznych SmRhSn oraz precyzyjne określenie występujących anomalii było możliwe dzięki wykorzystaniu dodatkowych pomiarów podatności AC w funkcji pola H_{AC}. Temperatura Curie wyznaczona dla najmniejszego pola H_{AC} = 1 Oe wynosi T_C = 14.9 K.

Analiza widm mössbauerowskich dla jąder ^{119}Sn zmierzonych w szerokim zakresie temperatur (4.2–300 K) pozwoliła wyznaczyć temperaturowe charakterystyki parametrów nadsubtelnych. W szczególności, temperaturowa zależność rozkładu nadsubtelnego pola magnetycznego pozwoliła rzucić trochę światła na charakter przejścia w niskich temperaturach. Szeroki rozkład $F(H_{hf})$ w temperaturach zbliżonych do temperatury przejścia sugeruje pojawienie się struktury niekolinearnej, jednakże, jak w całym obszarze uporządkowania magnetycznego, z momentami magnetycznymi Sm leżącymi w płaszczyźnie bazowej. Temperaturowa zależność magnetycznego pola nadsubtelnego jest doskonale opisywana krzywą Brillouina dla J = 1/2. Fakt, że dwuwymiarowy model Isinga dobrze tutaj

pasuje świadczy o relatywnie dużej jednoosiowej anizotropii Sm^{3+}, co dodatkowo znalazło potwierdzenie w wyznaczonym współczynniku Hamiltonianu pola krystalicznego B_2^0 = 2.7 K. T_C wyznaczone z pomiarów mössbauerowskich wynosi 17.1 K, a jednocześnie daje się zaobserwować, że H_{hf} nie znika całkowicie powyżej temperatury krytycznej, co jest związane ze spinowymi korelacjami krótkozasięgowymi pomiędzy jonami Sm^{3+}.

[H9] J. Gurgul, K. Łątka, A.W. Pacyna, S.C. Peter, R. Pöttgen,
„TbRhSn and DyRhSn - Detailed Magnetic and ^{119}Sn Mössbauer Spectroscopic Studies"
Intermetallics 46 (2014) 56-64

Praca [H9] została zainspirowana wynikami uzyskanymi przez Gupta *et al.* [50], którzy w pomiarach magnetokalorycznych i magnetotransportowych oraz w pomiarach ciepła właściwego związków TbRhSn i DyRhSn wykryli dodatkowe przejścia magnetyczne oraz zachowanie metamagnetyczne. Zatem, w naszej pracy podjęto próbę określenia struktur magnetycznych obu związków oraz ich temperaturowej ewolucji. Praca [H9] jest kontynuacją prac [H4] i [H5], w której prezentujemy wyniki szczegółowych badań magnetycznych oraz spektroskopii mössbauerowskiej dla jąder ^{119}Sn w szerokim zakresie temperatur. Zestawienie obu związków razem jest nieprzypadkowe gdyż są to izostrukturalne związki oparte na pierwiastkach ziem rzadkich różniących się od siebie tylko jednym elektronem wewnętrznej powłoki 4*f* (Tb i Dy sąsiadują w układzie okresowym pierwiastków). Pomimo bardzo podobnych właściwości chemicznych oba związki mają istotnie różne właściwości fizyczne i fakt ten jest dyskutowany w naszej pracy.

Obie próbki krystalizują w strukturze heksagonalnej typu ZrNiAl, a wyznaczone parametry sieciowe są zgodne z wartościami publikowanymi przez innych autorów [47-50]. W obu przypadkach badania krystalograficzne wykluczyły formowanie się superstruktury typu HfRhSn, której można się było spodziewać dla związków ze współczynnikiem $c/a \leq 0.5$ (dla TbRhSn $c/a = 0.503$; dla DyRhSn $c/a = 0.501$).

Badania magnetyczne próbek polikrystalicznych wykonano na dwóch aparatach: wadze Cahna gdzie próbka była umieszczona w niejednorodnym polu magnetycznym o stałej wartości gradientu $H_0 \cdot \delta H_0/\delta z$ oraz w magnetometrze Lake Shore gdzie użyto jednorodnego pola magnetycznego H_0. Z pomiarów podatności magnetycznej DC wyznaczono temperatury Néela obu materiałów T_N = 7.4 K i 20.8 K, odpowiednio dla TbRhSn i DyRhSn. W wyższych temperaturach podatność magnetyczna obu próbek spełniała zmodyfikowane prawo Curie-Weissa, co pozwoliło na wyznaczenie paramagnetycznej temperatury Curie oraz efektywnego momentu magnetycznego. Ujemne wartości θ_P sugerują dominujący charakter oddziaływań antyferromagnetycznych w obu próbkach. Duże wartości współczynnika χ_0 wynikają głównie z temperaturowo niezależnego czynnika paramagnetycznego Van Vlecka. Pomiary stałoprądowe zostały wsparte szczegółowymi badaniami zespolonej podatności magnetycznej oraz jej wyższych harmonicznych. Omówiono także brak wpływu częstotliwości oraz wartości pola H_{AC} na kształt krzywych podatności AC. W przypadku DyRhSn pomiary magnetyczne w niskich temperaturach pokazały tylko jedną anomalię związaną z przejściem paramagnetyk-antyferromagnetyk, co sugeruje raczej prostą, kolinearną strukturę AF. W próbce TbRhSn oprócz określenia temperatury przejścia paramagnetyk-antyferromagnetyk (T = 20.2 K) wykryto dodatkowe przejście w temperaturze T = 10.3 K. Z anomalią tą związane jest występowanie maksimum na części urojonej trzeciej harmonicznej χ_3"(T), co świadczy o pojawieniu się spontanicznego sieciowego momentu magnetycznego. Zatem, temperatura T_{SR} = 10.3 K może być traktowana jako temperatura, w której następuje reorientacja spinów. Ta obserwacja została poparta wynikami badań absorpcji rezonansowej kwantów gamma. Warto tutaj wspomnieć, że wyniki pomiarów izoterm magnetyzacji w funkcji pola magnetycznego wykazały istnienie przejść metamagnetycznych w obu

związkach. Wyższa wartość pola krytycznego w wyższej temperaturze silnie sugeruje pojawienie się innej (bardziej stabilnej) struktury magnetycznej w TbRhSn.

Pomiary mössbauerowskie przeprowadzono w szerokim zakresie temperatur (2.2–300 K), w szczególności koncentrując się na obszarach krytycznych z punktu widzenia magnetyzmu obu układów. Do opracowania widm użyto procedury z pełnym Hamiltonianem oddziaływań nadsubtelnych w przybliżeniu lorentzowskim. Ponieważ procedura ta nie dopuszcza rozkładu parametrów nadsubtelnych, do fitowania użyto ich dyskretnych wartości. Procedura nie uwzględniała również efektów związanych z grubością absorbenta – te jednak efekty były modelowane poprzez zwiększenie szerokości połówkowej linii rezonansowej (FWHM). Do fitowania widm absorpcji rezonansowej DyRhSn konieczne było wykorzystanie dwóch modeli odpowiadających dwóm różnym strukturom magnetycznym. W przedziale temperatur 2.2 – 5.0 K kształt widm sugeruje antyferromagnetyczne sprzężenie spinów w strukturze trójkątnej z momentami magnetycznymi leżącymi w płaszczyźnie bazowej. Struktura ta jest zgodna ze strukturą magnetyczną określoną w badaniach neutronograficznych [52]. Z kolei, w zakresie temperatur 5.0 – 7.0 K można zaobserwować silną zmianę kształtu widm co jest związane ze zmianą struktury magnetycznej. Ten wynik jest zgodny z wynikami badań magnetometrycznych.

Widma mössbauerowskie TbRhSn można dobrze dopasować przy przyjęciu modelu ułożenia spinów w strukturze trójkątnej w płaszczyźnie bazowej z wektorem propagacji $\mathbf{k}$ = [1/2, 0, 1/2]. Ciekawym jest fakt silnego poszerzenia linii rezonansowej w zakresie temperatur 10–20 K. Zmiany te zostały powiązane z dobrze widoczną zmianą rozszczepienia kwadrupolowego będącą wynikiem efektu magnetostrykcji wykrytego w badaniach neutronograficznych [49]. Niestety, z uwagi na słabą zdolność rozdzielczą spektroskopii na jądrach ^{119}Sn nie można wykluczyć także drugiego scenariusza polegającego na pojawieniu się w widmach dodatkowej składowej ferromagnetycznej. Prawdopodobnie oba efekty współistnieją razem w tym zakresie temperatur. Warto również wspomnieć, że anomalie związane z efektem magnetostrykcji mają silny wpływ na nietypowy kształt temperaturowej zależności nadsubtelnego pola magnetycznego. Powyżej temperatury Néela obserwuje się niewielkie obniżenie wartości pola H_{hf} co świadczy o tym, że nadal występuje spinowa korelacja pomiędzy najbliższymi momentami magnetycznymi terbu. Efekt ten nie był widoczny innymi metodami (np. neutronowymi czy magnetometrycznymi) z uwagi na jego lokalny charakter. Pomimo powyższych uwag, uzyskane zależności $H_{hf}(T)$ dla obu związków pozwoliły na wyznaczenie temperatur krytycznych zgodnych z wartościami otrzymanymi metodami makroskopowymi.

- **Podsumowanie**

Szczegółowe zrozumienie na poziomie mikroskopowym własności magnetycznych międzymetalicznych związków ziem rzadkich stanowi od dziesięcioleci podstawowe wyzwanie badawcze tak z punktu widzenia teorii jak i doświadczenia. Ma także fundamentalne znaczenie zarówno ze względów poznawczych jak i z punktu widzenia zastosowań praktycznych (np. dla wytwarzania nowych materiałów magnetycznych). Złożoność badanych problemów polega w głównej mierze na konkurencji poszczególnych oddziaływań prowadzących do całkiem nietypowych, anomalnych własności różnych charakterystyk materiałowych. Dlatego też ciekawym było poznanie i porównanie układów *RE*RhSn o normalnym zachowaniu magnetycznym z tymi, gdzie jony ziem rzadkich zachowywały się anomalnie. Ponieważ czynnik strukturalny odgrywa tutaj bardzo istotną rolę, stąd też ważnym było prowadzenie badań w ramach izostrukturalnej serii związków.

➢ Literatura

[1] A. Szytuła, Handbook of Magnetic Materials, vol. 6, Amsterdam: Elsevier; 1991, p. 85-180, chap. 2.

[2] A. Szytuła, J. Leciejewicz, Handbook of the Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Intermetallics, CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.

[3] E.A. Görlich, R. Kmieć, K. Łątka, A. Szytuła, A. Zygmunt "Magnetic Properties and ^{119}Sn Hyperfine Interactions Investigated in RCoSn (R = Tb, Dy, Ho, Er) Compounds" J. Phys. Condensed Matter 6 (1994) 11127.

[4] K. Łątka, E.A. Görlich, W. Chajec, R. Kmieć, A.W.J. Pacyna "Crystal and Magnetic Properties of GdTSn Compounds (T = Ag, Au)" J. Alloys Compd. 262-263 (1997) 108.

[5] E.A. Görlich, K. Łątka, R. Kmieć, W. Warkocki "Hyperfine Interactions of ^{155}Gd in the Spin-Glass Systems GdAgSn and GdAuSn" Mol. Phys. Rep. 22 (1998) 35.

[6] W. Chajec, K. Łątka, R. Kmieć, R. Kruk, A.W.J. Pacyna "Magnetism of NdAuSn Compound" Mol. Phys. Rep. 22 (1998) 117.

[7] K. Łątka, E.A. Görlich, J. Gurgul, R. Kmieć "Magnetism of ErAgSn Studied by ^{119}Sn Mössbauer Spectroscopy" Hyper. Inter. 126 (2000) 299.

[8] K. Łątka, R. Kmieć, J. Gurgul "Magnetic Properties of RAgSn (R = Pr, Er) as seen by ^{119}Sn Mössbauer Spectroscopy" Mol. Phys. Rep. 30 (2000) 94.

[9] K. Łątka, R. Kmieć, J. Gurgul "^{119}Sn Mössbauer spectroscopy studies of RAgSn compounds (R = La, Ce, Pr)" J. Alloys Compd. 319 (2001) 43.

[10] K. Łątka, W. Chajec, R. Kmieć, A.W.J. Pacyna "Magnetic Susceptibility and ^{119}Sn Mössbauer Spectroscopy Studies of RAuSn Compounds (R = La, Ce, Pr)" J. Magn. Magn. Mater. 224 (2001) 241.

[11] K. Łątka, W. Chajec, R. Kmieć, A.W. Pacyna, J. Gurgul "Magnetic and ^{119}Sn Mössbauer Studies of HoAuSn Compound" J. Alloys Compd. 383 (2004) 265.

[12] K. Łątka, W. Chajec, R. Kmieć "Local Properties of SmTSn (T = Ag, Au) Compounds as seen by ^{119}Sn Mössbauer Spectroscopy" J. Alloys Compd. 383 (2004) 269.

[13] K. Łątka, J. Gurgul, W. Chajec, R. Kmieć, A.W. Pacyna "Magnetic and spectroscopic properties of NdTSn (T = Ag, Au) compounds" J. Alloys Compd. 385 (2004) 64.

[14] K. Łątka, J. Gurgul, R. Kmieć, A.W. Pacyna, W. Chajec "^{119}Sn Mössbauer studies of the DyAgSn and DyAuSn compounds" J. Alloys Compd. 390 (2005) 9.

[15] K. Łątka, J. Gurgul, R. Kmieć, A.W. Pacyna, W. Chajec "Hyperfine interactions studied by ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy in TbAuSn and TmAuSn compounds" J. Alloys Compd. 400 (2005) 16.

[16] F. Casper, V. Ksenofontov, H.C. Kandpal, S. Reiman, T. Shishido, M. Takahashi, M. Takeda, C. Felser "Structure and Properties of GdAuSn and the GdAuSn/MnAuSn system" Z. Anorg. Allg. Chem. 632 (2006) 1273.

[17] K. Łątka, R. Kmieć, R. Kruk, A.W. Pacyna, M. Rams, T. Schmidt, G. Kotzyba, R. Pöttgen, D. Johrendt "Structure and Properties of CeRhSn - A Valence Fluctuating System" Acta Phys. Pol. B 34/2 (2003) 1225.

[18] A. Ślebarski, M.B. Maple, E.J. Freeman, C. Sirvent, M. Radłowska, A. Jezierski, E. Granado, Q. Huang, J.W. Lynn "Strongly correlated electron behaviour in the compound CeRhSn" Phil. Mag. B 82 (2002) 943.

[19] A. Ślebarski, N.A. Frederick, M.B. Maple "Strongly correlated electron behaviour in stoichiometric CeRhSn non-stoichiometric Ce_xRhSn" Phil. Mag. B 82 (2002) 1275.

[20] Y. Echizen, K. Yamane, T. Takabatake "Thermoelectric and magnetic properties of $CeRh_{1-x}M_xSn$ (M = Co, Ni, Ru)" Physica B 329-333 (2003) 522.

[21] M.S. Kim, Y. Echizen, K. Umeo, T. Tayama, T. Sakakibara, T. Takabatake "Anisotropic transport and magnetic properties of frustrated CeRhSn" Physica B 329-333 (2003) 522.

[22] M.S. Kim, Y. Echizen, K. Umeo, S. Kobayashi, M. Sera, P.S. Salamakha, O.L. Sologub, T. Takabatake, X. Chen, T. Tayama, T. Sakakibara, M.H. Jung, M.B. Maple "Low temperature anomalies in magnetic, transport and thermal properties of single-crystal CeRhSn with valence fluctuation" Phys. Rev. B 68 (2003) 054416.
[23] K. Łątka, R. Kmieć, R. Kruk, A.W. Pacyna, M. Rams, T. Schmidt, R. Pöttgen "Exotic Phase Transitions in RERhSn Compounds" Nukleonika 48 (2003) S35.
[24] T. Schmidt, D. Johrendt, C.P. Sebastian, R. Pöttgen, K. Łątka, R. Kmieć "Structure, chemical bonding and ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy of LaRhsn and CeRhSn" Z. Naturforsch. 60b (2005) 1036.
[25] D. Kaczorowski, A. Leithe-Jasper, P. Rogl, H. Flandorfer, T. Cichorek, R. Pietri, B. Andraka "Magnetic, thermodynamic and electrical transport properties of ternary equiatomic ytterbium compounds YbTM (T = transition metal; M = Sn and Bi)" Phys. Rev. B 60 (1999) 422.
[26] K. Katoh, G. Terui, Y. Niide, H. Aoki, A. Ochiai "Magnetic properties and electrical resistivity of YbRhSn and YbIrSn" Physica B 259-261 (1999) 161.
[27] R. Pietri, B. Andraka, D. Kaczorowski, A. Leithe-Jasper, P. Rogl "Magnetoresistance and low-temperature specific heat of Yb compounds: YbPtSn, YbRhSn and YbPdBi" Phys. Rev. B 61 (2000) 12169.
[28] O. Trovarelli, C. Geibel, R. Cardoso, S. Mederle, R. Borth, B. Buschniger, F.M. Grosche, Y. Grin, G. Sparn, F. Steglich "Low-temperature properties of the Yb-based heavy-fermion antiferromagnets YbPtIn, YbRhSn, and YbNiGa" Phys. Rev. B 61 (2000) 9467.
[29] B. Andraka, R. Pietri, D. Kaczorowski, A. Leithe-Jasper, P. Rogl "Magnetism and heavy fermions in YbRhSn and YbPtSn" J. Appl. Phys. 87 (2000) 5149.
[30] R. Mishra, R. Pöttgen, R.-D. Hoffmann, H. Trill, B.D. Mosel, H. Piotrowski, M.F. Zumdick "The Stannides RERhSn (RE = Ho–Yb and ScTSn (T = Pd, Pt) – Structure refinements and ^{119}Sn Mössbauer Spectroscopy" Z. Naturforsch. 56b (2001) 589.
[31] M.F. Zumdick, R. Pöttgen "Determination of the Superstructures for the Stannides ZrIrSn, HfCoSn, and HfRhSn" Z. Kristallogr 214 (1999) 90.
[32] K. Łątka, R. Kmieć, R. Kruk, A.W. Pacyna, T. Fickenscher, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen "Structure, Magnetic Properties and Mössbauer Spectroscopy of GdRhSn" J. Solid State Chem. 178 (2005) 2077.
[33] A.J. Freeman, J.P. Desclaux "Dirac-Fock Studies of some Electronic Properties of Rare-Earth Ions" J. Magn. Magn. Mater. 12 (1979) 11.
[34] R.J. Elliot in: Magnetic Properties of Rare Earth Metals, R.J. Elliot ed., Plenum Press, London and New York, 1972.
[35] G. Czjzek, W.G. Berger "Hyperfine Interactions at the Final Positions of ^{56}Fe(n,γ)^{57}Fe Recoil Nuclei in bcc Iron-Aluminum Alloys" Phys. Rev. B 1 (1970) 957.
[36] R. Kruk, R. Kmieć, K. Łątka, K. Tomala, R. Troć, V.H. Tran "^{119}Sn Mössbauer study of the compound UAuSn" J. Alloys Compd. 232 (1996) L8.
[37] C. Wivel, S. Mørup "Improved computational procedure for evaluation of overlapping hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectra" J. Phys. E: Sci. Instrum. 14 (1981) 605.
[38] D.L. Philips "A technique for the numerical solution of certain integral equations of the first kind" J. Ass. Comput. Mach. 9 (1962) 84.
[39] S. Twomey "On the numerical solution of Fredholm integral equations of the first kind by the inversion of the linear system produced by quadrature" J. Ass. Comput. Mach. 10 (1963) 97.

[40] T.G. Quin, G.J. Long, C.G. Benson, S. Mann, R.J.P. Williams "Influence of silicon and phosphorus on structural and magnetic properties of synthetic goethite and related oxides" Clays and Clay Minerals 36 (1988) 165.
[41] R.E. Vandenberghe, D. Gryffroy, E. De Grave "On the analysis of Mössbauer spectra of metallic glasses" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B26 (1987) 603.
[42] M. Mihalik, V. Sechovský "Magnetic properties of PrRhSn: A single-crystal study" J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 1758.
[43] M. Mihalik, H. Kitazawa, M. Diviš, V. Sechovský "Magnetism in PrRhSn studied on a single crystal" J. Alloys Compd. 460 (2008) 26.
[44] Ch.D. Routsi, J.K. Yakinthos, H. Gamari-Seale "Magnetic characteristics of some RNiSn (R = Ce, Pr, Nd, Sm) and RRhSn (R = Ce, Pr, Nd) compounds" J. Magn. Magn. Mater. 117 (1992) 79.
[45] M. Mihalik, M. Diviš, J. Kamarád, V. Sechovský "Magnetic ordering in NdRhSn" Physica B 387 (2007) 161.
[46] M. Mihalik, J. Prokleška, J. Kamarád, K. Prokeš, O. Isnard, G.J. McIntyre, A. Dönni, S. Yoshii, H. Kitazawa, V. Sechovský, F.R. de Boer "NdRhSn: A ferromagnet with an antiferromagnetic precursor" Phys. Rev. B 83 (2011) 104403.
[47] A.E. Dwight, W.C. Harper, C.W. Kimball "HoPtSn and other intermetallic compounds with the Fe_2P-type structure" J. Less-Common Met. 30 (1973) 1.
[48] A. Szytuła, B. Penc, E. Ressouche "Magnetic structures of DyNiSn and TbRhSn" J. Alloys Compd. 244 (1996) 94.
[49] S. Baran, M. Bałanda, P. Fischer, W. Sikora, A. Szytuła "Magnetic phase transitions in TbRhSn" J. Magn. Magn. Mater. 261 (2003) 369.
[50] S.B. Gupta, K.G. Suresh, A.K. Nigam "Magnetocaloric and magnetotransport properties in RRhSn (R = Tb-Tm) series" J. Appl. Phys. 112 (2012) 103909.
[51] Ch.D. Routsi, J.K. Yakinthos, H. Gamari-Seale "Magnetic properties of the equiatomic ternary RTSn compounds (R = rare earth, T = Pt, Rh)" J. Magn. Magn. Mater. 110 (1992) 317.
[52] S. Baran, D. Kaczorowski, D. Sheptyakov, A. Szytuła "Magnetic ordering in DyRhSn" J. Magn. Magn. Mater. 296 (2006) 89.
[53] S. Baran, D. Kaczorowski, D. Sheptyakov, W. Sikora, A. Szytuła "Antiferromagnetic square-modulated structure in HoRhSn" Solid State Commun. 150 (2010) 1291.

V. Działalność dydaktyczna i popularyzatorska

- Zajęcia dydaktyczne w IF UJ: laboratoria, demonstracje do wykładów
- Zajęcia dydaktyczne w IKiFP oraz AGH: wykłady specjalistyczne dla studentów i doktorantów
- Udział w Dniach Otwartych IKiFP: prezentacja Laboratorium Powierzchni i Nanostruktur
- Członek Rady Naukowej IKiFP od 2008 r.

25.03.2014