

1 Imię i Nazwisko.

Damian Rybicki

2 Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

- Mgr inż. - tytuł uzyskany w roku 2002 na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie
- Doktorat (z wyróżnieniem) uzyskany w roku 2007, "*Nuclear magnetic resonance study of selected Ruddlesden-Popper manganites*", Wydział Matematyki i Fizyki, Uniwersytet Karola, Praga, Czechy i Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie (studia doktoranckie w ramach projektu EU RTN SCOOTMO na dwóch uczelniach).

3 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

- 2011-do teraz: Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, adiunkt
- 2007-2014: Universität Leipzig, Fakultät für Physik und Geowissenschaften; podoktorski staż naukowy
- 2007-2010: Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, asystent

4 Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego

Elektronowe własności spinowe i ładunkowe nadprzewodników wysokotemperaturowych i perowskitów manganowych

4.2 Publikacje stanowiące osiągnięcie naukowe

- O1.** M. Jurkutat, D. Rybicki, O. P. Sushkov, G. V. M. Williams, A. Erb, J. Haase, "*Distribution of electrons and holes in cuprate superconductors as determined from ^{17}O and ^{63}Cu nuclear magnetic resonance*", 2014, Phys. Rev. B vol. 90, 140504
- O2.** D. Rybicki, M. Jurkutat, S. Reichardt, Cz. Kapusta, J. Haase, „*Perspective on the phase diagram of cuprate high-temperature superconductors*”, Nature Commun., 2016, vol.7, 11413
- O3.** J. Haase, D. Rybicki, C. P. Slichter, M. Greven, G. Yu, Y. Li, X. Zhao, "*Two-component uniform spin susceptibility in superconducting $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ single crystals measured using ^{63}Cu and ^{199}Hg nuclear magnetic resonance*", 2012, Phys. Rev. B vol. 85, 104517
- O4.** D. Rybicki, J. Kohlrantz, J. Haase, M. Greven, X. Zhao, M.K. Chan, C. J. Dorow, and M. J. Veit, "*Electronic spin susceptibilities and superconductivity in $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ from nuclear magnetic resonance*", 2015, Phys. Rev. B vol. 92, 081115(R)

- O5.** D. Rybicki, J. Haase, M. Greven, G. Yu, Y. Li, Y. Cho, X. Zhao, „*Spatial Inhomogeneities in Single-Crystal $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ from ^{63}Cu NMR Spin and Quadrupole Shifts*“, 2009, J. Supercond. Nov. Magn. vol. 22, 179
- O6.** D. Rybicki, T. Meissner, G. V. M. Williams, S. V. Chong, M. Lux, J. Haase, „ *^{75}As NMR study of overdoped $CeFeAsO_{0.8}F_{0.2}$* “, 2013, J. Phys.: Condens. Matter vol. 25, 315701
- O7.** J. M. Michalik, D. Rybicki, Z. Tarnawski, M. Sikora, J. de Teresa, M. Ibarra, C. Kapusta, „ *^{55}Mn NMR observation of colossal magnetoresistance effect in $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$* “, 2017, Journal of Physics: Condensed Matter vol. 29, 265802
- O8.** D. Rybicki, M. Sikora, J. Przewoznik, Cz. Kapusta, J. F. Mitchell, „*Interplay of local structure, charge, and spin in bilayered manganese perovskites*“, 2018, Phys. Rev. B, vol. 97,115158

4.3 Omówienie wyników oraz znaczenia ww prac naukowych

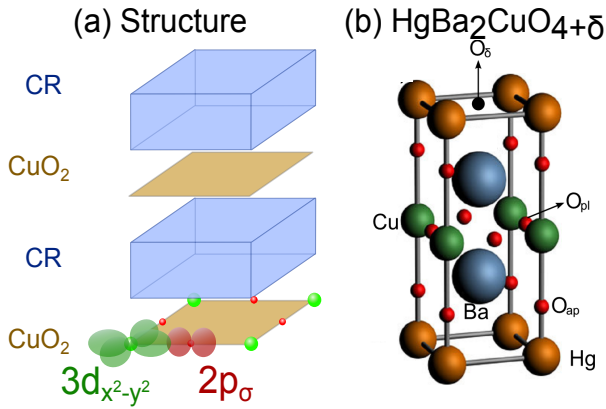
4.3.1 Wstęp

Każdego dnia prezentowane są jest na rynku setki nowych urządzeń, materiałów czy rozwiązań technicznych. Odbywa się to oczywiście dzięki niesamowitemu ludzkiemu intelektowi, ale byłoby to niemożliwe bez szybkiego postępu technologicznego, który wymaga ciągłego opracowywania coraz bardziej zaawansowanych i skomplikowanych urządzeń i materiałów. Wśród tych ostatnich na wyjątkową uwagę zasługują nadprzewodniki oraz materiały magnetyczne. O ile magnetyki są obecnie szeroko używane, to zastosowania nadprzewodników są wciąż ograniczone głównie ze względu na fakt, że przewodzą prąd bez strat tylko w temperaturach znacznie niższych od temperatury pokojowej. Pomimo tego prowadzone są nad nimi intensywne badania mające na celu pełne zrozumienie mechanizmu nadprzewodnictwa oraz, oczywiście, otrzymanie materiałów o wyższych temperaturach przejścia w stan nadprzewodzący (T_c), tak, aby mogły być one używane np. do bezstratnego przesyłania energii elektrycznej.

Najwyższą temperaturę przejścia w stan nadprzewodzący (pod ciśnieniem atmosferycznym) wciąż wykazują nadprzewodniki miedziowo-tlenowe. Niestety od ponad dwudziestu lat nie ma postępu jeśli chodzi o otrzymanie materiałów, które miałyby wyższą temperaturę T_c . Do chwili obecnej nie ma teorii, która wychodząc z pierwszych zasad potrafiłaby dokładnie przewidzieć temperaturę T_c dla danego materiału, nie wspominając o jednoczesnym wyjaśnieniu innych zjawisk obserwowanych w tych materiałach, np. pseudoprzerwy lub fluktuacji czy fal gęstości ładunkowej. Aby dokonać przełomu w zrozumieniu tych materiałów należy spojrzeć na wszystkie rodziny tych nadprzewodników, które pomimo wielu podobieństw, wykazują znaczące różnice we własnościach strukturalnych i elektronowych, np. w wartościach temperatury T_c . Do chwili obecnej znanych jest tylko kilka relacji opisujących wszystkie rodziny nadprzewodników miedziowo-tlenowych. Znalezienie nowych uniwersalnych zależności po tylu latach badań jest bardzo trudne, ale mogłoby doprowadzić do postępu w badaniach nie tylko nad nimi, ale również nad innymi materiałami z silnymi korelacjami elektronowymi, gdyż zjawiska i oddziaływania są tutaj bardzo podobne. Pierwszym krokiem wydaje się zidentyfikowanie, które parametry materiałowe decydują o wielkości T_c oraz jak je zmienić, aby otrzymać materiały nadprzewodzące o T_c wyższych niż osiągnęte obecnie.

4.3.2 Diagram fazowy wszystkich nadprzewodników miedziowo-tlenowych bazujących na NMR. [\[Publikacje O1-O2\]](#)

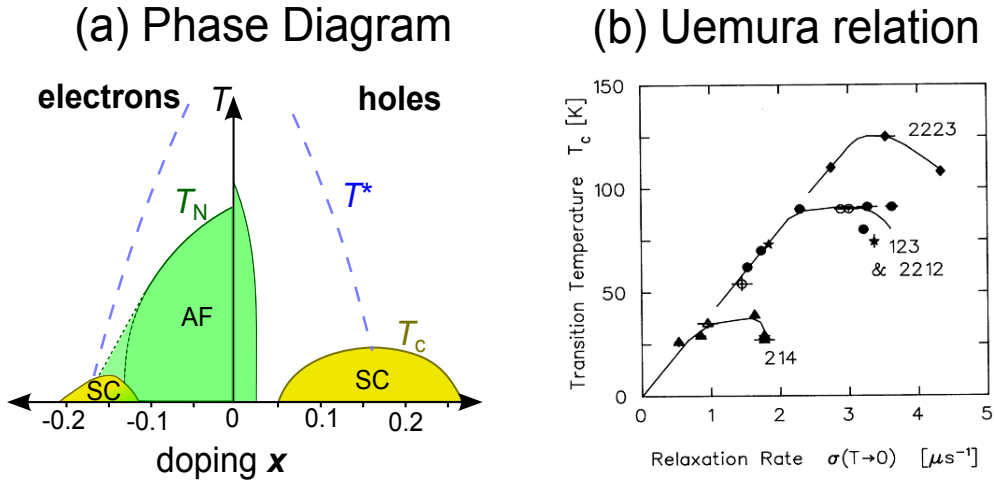
Podstawowymi elementami budulcowymi nadprzewodników miedziowo-tlenowych są płaszczyzny CuO_2 , które są od siebie oddzielone warstwami tzw. rezerwuaru ładunku (CR, z ang. charge reservoir), co jest schematycznie pokazane na Rys.1a. O ile płaszczyzna CuO_2 , w której główną



Rys. 1: [Z publikacji O2] a) Schematyczna struktura krystaliczna nadprzewodników miedziowo-tlenowych składa się z dwóch elementów budulcowych, płaszczyzn CuO₂ oraz warstw rezerwuaru ładunku (CR, z ang. charge reservoir), w płaszczyźnie CuO₂ wiązanie jest tworzone przez orbitale Cu $3d_{x^2-y^2}$ i O $2p_{\sigma}$, które niejako “dzielą się” dziurą, która nominalnie znajduje się w orbitalu $3d$ jonu miedzi Cu²⁺; b) struktura krystaliczna rodziny HgBa₂CuO_{4+δ}, w której warstwy rezerwuaru ładunku zawierają Ba, apikalny tlen O_{ap}, Hg oraz niestechiometryczny O_δ.

rolę odgrywają orbitale Cu $3d_{x^2-y^2}$ i O $2p_{\sigma}$, występuje we wszystkich rodzinach, to skład chemiczny warstwy rezerwuaru ładunku znacząco się zmienia w zależności od rodziny. Rys.1b pokazuje strukturę krystaliczną rodziny HgBa₂CuO_{4+δ}, w której rezerwuar ładunku tworzą atomy BaHgO_δ. W przypadku każdej rodziny związek bazowy (z ang. parent compound) jest antyferromagnetykiem, który może być domieszkowany elektronowo lub dziurowo poprzez modyfikowanie składu chemicznego rezerwuaru ładunku. Powoduje to zanik uporządkowania magnetycznego oraz pojawienie się stanu nadprzewodzącego od pewnej granicznej wartości domieszkowania, x . Zwiększając koncentrację domieszki otrzymuje się związki o coraz wyższych wartościach T_c aż do osiągnięcia wartości maksymalnej dla tzw. domieszkowania optymalnego przy $x \approx 0.16$. Dalsze zwiększanie x powoduje, że otrzymuje się związki o niższych wartościach T_c . Schematyczny diagram fazowy pokazany jest na Rys.2a zarówno dla domieszkowania elektronowego jak i dziurowego, przy czym pomimo podobieństw widać pomiędzy nimi znaczącą asymetrię, np. w przypadku domieszkowania elektronowego zakres fazy nadprzewodzącej jest mniejszy, a temperatury T_c dużo niższe. Również pomiędzy samymi rodzinami domieszkowanymi dziurowo występują duże różnice pomiędzy ich diagramami fazowymi, w szczególności jeśli chodzi o maksymalną temperaturę T_c , która w zależności od rodziny waha się pomiędzy 30 K a 135 K. Samo porównywanie poszczególnych rodzin również nie jest proste jeśli chodzi o koncentrację domieszki (ilość ładunku dodanego do płaszczyzny CuO₂). W przypadku rodziny La_{2-x}Sr_xCuO₄ ilość dodanych dziur może być w dość dużym zakresie dokładnie kontrolowana ilością Sr, ale już w przypadku rodzin, w których domieszkowanie odbywa się poprzez dodawanie niestechiometrycznego O_δ, trudno określić faktyczną koncentrację dziur w płaszczyźnie CuO₂. Dodatkowo sytuacja może być komplikowana przez porządkowanie chemiczne czy separację fazową jak to dzieje się np. w rodzinie YBa₂Cu₃O_{7-δ}. Pomimo tych trudności, zrozumienie własności elektronowych powinno doprowadzić m.in. do odpowiedzi na pytanie jak podnieść temperaturę T_c w tych materiałach.

Podstawowymi parametrami podawanymi dla nadprzewodników miedziowo-tlenowych są temperatura T_c oraz wnioskowany z niej średni poziom domieszkowania x płaszczyzny CuO₂ odczytywany zazwyczaj z diagramu fazowego pokazanego na Rys.2a, szczególnie w przypadku nadprzewodników z niestechiometrycznym tlenem O_δ. Biorąc pod uwagę, że dla domieszkowania optymalnego różne rodziny mają różne maksymalne temperatury T_c dochodzi się do oczywistego wniosku, że samo podanie średniego x , tj. ilości dodanego ładunku nie jest wystarczającym parametrem pozwalającym na opisanie skomplikowanych własności tych związków. W szczególności nie udzieli się odpowiedzi na pytanie, dlaczego pomimo podobnego x obserwuje się bardzo



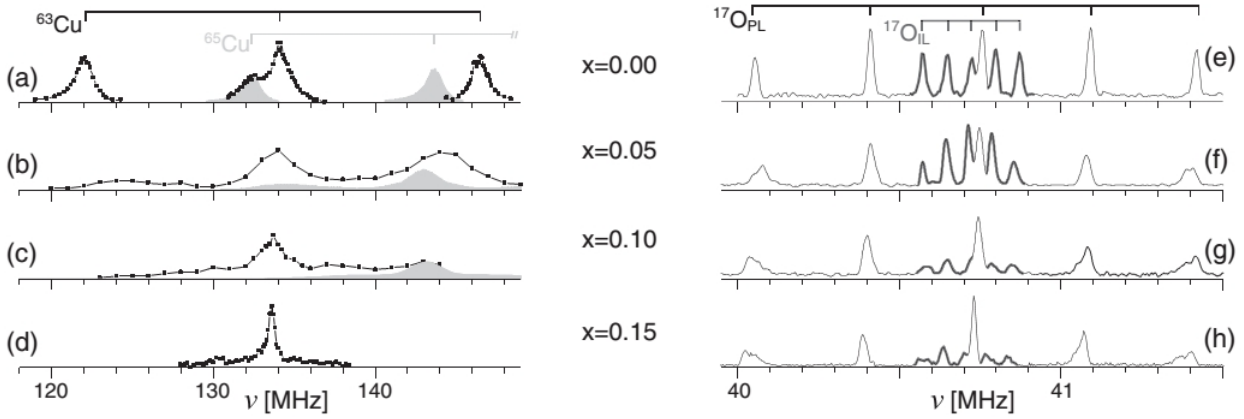
Rys. 2: a) [Z publikacji O2] Schematyczny diagram fazowy nadprzewodników miedziowo-tlenowych w przypadku domieszkowania (x) elektronowego (*strona lewa*) oraz dziurowego (*strona prawa*), z pokazaną fazą antyferromagnetyczną (AF) oraz nadprzewodzącą (SC), T_N to temperatura Neela, a T^* to temperatura pojawiania się pseudoprzerwy, b) wykres Uemury, tj. zależność temperatury T_c od szybkości relaksacji mionów (σ) ekstrapolowanej do $T=0$ K dla rodzin $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (214) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (123) oraz posiadających dwie lub trzy sąsiadujące ze sobą płaszczyzny CuO_2 (2212, 2223) [1].

duże różnice w temperaturach T_c . Badacze poszukiwali innych parametrów, zwracano uwagę na rozkład atomów i odległości w płaszczyźnie CuO_2 , rolę apikalnego tlenu, niejednorodności elektronowe, czy oddziaływania magnetyczne.

Dość wcześnie udało się zauważyć korelację pomiędzy maksymalną temperaturą T_c dla danej rodziny a szybkością relaksacji mionów σ_0 ekstrapolowaną do $T \rightarrow 0$ [1]. Jest to tzw. relacja Uemury, która jest pokazana na Rys.2b. Ponieważ $\sigma_0 \propto n_s/m^*$, gdzie n_s to gęstość supercieczy (z ang. superfluid density), a m^* to masa efektywna, udało się powiązać eksperymentalnie mierzony parametr (σ_0) z parametrem stanu nadprzewodzącego n_s dla wielu rodzin. Relacja ta dobrze opisuje materiały do mniej więcej domieszkowania optymalnego i porządkuje rodziny w zależności od ich maksymalnej temperatury T_c . Relacja Uemury posłużyła sformułowaniu relacji pochodnych, które opisują wszystkie materiały nadprzewodzące, nie tylko miedziowo-tlenowe [2, 3]. Do chwili obecnej znanych jest tylko kilka uniwersalnych relacji opisujących wszystkie rodziny nadprzewodników miedziowo-tlenowych. Niedawno pokazaliśmy nową relację, która wiąże temperaturę T_c z rozszczepieniem kwadrupolowym na miedzi oraz tlenie z płaszczyzny CuO_2 [4, 5][O1, O2] dla wszystkich rodzin.

Jądrowy elektryczny moment kwadrupolowy jest niezerowy w przypadku jąder o spinie jądrowym $I > 1/2$ ($I = 3/2$ dla $^{63,65}\text{Cu}$, $I = 5/2$ dla ^{17}O) i oddziałuje z lokalnym gradientem pola elektrycznego powodując rozszczepienie kwadrupolowe (ν_Q) linii na widmie NMR w wysokich polach magnetycznych. Gradient ten jest bardzo czuły na lokalną symetrię ładunku. O ile pomiary NMR na jądrach Cu raczej nie stwarzają problemów eksperymentalnych, to pomiary na jądrach O są bardzo trudne. Jest to spowodowane tym, że jedynie izotop ^{17}O może być mierzony przez NMR, a jego zawartość naturalna jest bardzo mała i próbki muszą być wzbogacone w ten izotop. Przykładowe pomiary widm NMR na ^{17}O i ^{63}Cu dla rodziny $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ domieszkowanej elektronowo pokazane są na Rys.3. Z odległości pomiędzy liniami można wyznaczyć rozszczepienia kwadrupolowe na tlenie $^{17}\nu_Q$ i na miedzi $^{63}\nu_Q$. Warto podkreślić, że nasze pomiary na ^{17}O były pierwszymi tego rodzaju na rodzinach domieszkowanych elektronowo i wciąż pozostają jedynymi. Z widm pokazanych na Rys.3 widać, że z domieszkowaniem $^{17}\nu_Q$ nie zmienia się, natomiast $^{63}\nu_Q$ szybko maleje. W przypadku rodzin domieszkowanych dziurowo sytuacja wygląda inaczej, gdyż zarówno $^{17}\nu_Q$ jak i $^{63}\nu_Q$ zwiększa się z domieszkowaniem.

Aby poszukać bardziej ogólnych zależności zostały zebrane dostępne dane literaturowe o

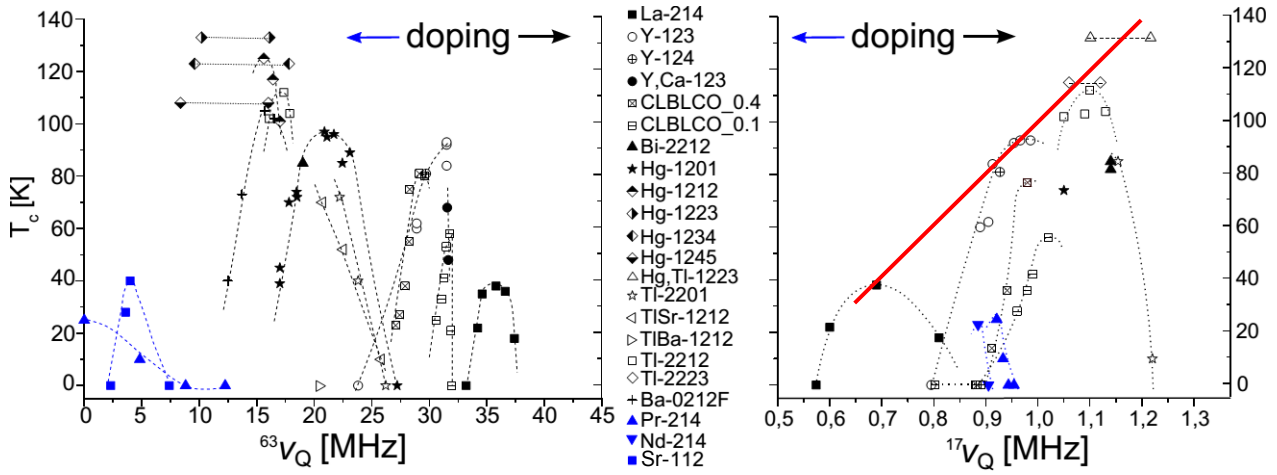


Rys. 3: [Z publikacji O1] Widma NMR związków $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ dla orientacji pola $c \parallel B_0$, dla Cu w polu 11.74 T [(a)–(d)] oraz dla O w polu 7.05 T [(e)–(h)] dla różnego domieszkowania (x). Nakładające się linie ^{63}Cu pokazane są na szaro na widmach (a)–(c). Linie od tlenu znajdującego się ponad płaszczyzną CuO_2 narysowane są grubszą linią na widmach (e)–(h); różnice w intensywności linii tlenu z płaszczyzny CuO_2 (PL, z ang. planar) i tego znajdującego się ponad nią (IL, z ang. interlayer) wynikają z parametrów impulsów ustawionych na optymalne dla tlenu płaszczyznowego.

$^{63}\nu_Q$ i $^{17}\nu_Q$ dla różnych rodzin, duża ich część pokazana jest na Rys.4. W przypadku obu rodzajów domieszkowania różne rodziny znajdują się w różnych miejscach tych nowych diagramów fazowych. Można również dostrzec, że rodziny które mają wysoką maksymalną temperaturę T_c mają małe rozszczepienie kwadrupolowe na miedzi $^{63}\nu_Q$, a duże na tlenie $^{17}\nu_Q$. Ponadto zauważyłem, że zależność T_c w funkcji $^{17}\nu_Q$ jest bardzo podobna do zależności Uemury, która została sformułowana na podstawie pomiarów techniką spektroskopii mionów (μSR). Rys.5a przedstawia zależność temperatury T_c od obu parametrów eksperymentalnych otrzymanych techniką μSR i NMR tj. od σ_0 oraz $^{17}\nu_Q$ dla takich samych rodzin oraz domieszkowań. Łatwo dostrzec zaskakujące podobieństwo. Oznacza to, że pomiędzy szybkością relaksacji mionów mierzoną w bardzo niskich temperaturach w stanie nadprzewodzącym a rozszczepieniem kwadrupolowym na tlenie $^{17}\nu_Q$, a przez to z gradientem pola elektrycznego na tlenie w płaszczyźnie CuO_2 jest relacja proporcjonalności. Jest to raczej niespodziewany wynik, ponieważ zarówno sam gradient jak i $^{17}\nu_Q$ nie zależą od temperatury i mogą być mierzone w temperaturach dużo wyższych od T_c . Można stąd wyciągnąć wniosek, że gęstość supercieczy n_s jest funkcją gradientu pola elektrycznego na tlenie płaszczyznowym. Co bardzo ważne, wykazana korelacja sugeruje, że mierząc $^{17}\nu_Q$ nawet w temperaturze pokojowej można oszacować maksymalną temperaturę T_c , która może być osiągalna dla danej wartości $^{17}\nu_Q$, zostało to pokazane na Rys.4 jako czerwona linia, poniżej której leżą wszystkie obecnie zmierzone związki.

Ponieważ rozszczepienia kwadrupolowe Cu oraz O z płaszczyzny CuO_2 zależą od domieszkowania, zostały stworzone teoretyczne modele, które miały na celu zrozumienie tej zależności w kontekście dziur w poszczególnych orbitalach, np. ref.[6]. Bazując na pomiarach NMR na nadprzewodnikach domieszkowanych elektronowo oraz na związkach bazowych (niedomieszkowanych), potwierdziliśmy że za rozszczepienia kwadrupolowe w głównej mierze odpowiedzialny jest rozkład ładunku w płaszczyźnie CuO_2 tj. pomiędzy orbitale Cu i O [4] [O1]. W szczególności pokazaliśmy, jak ze zmierzonych rozszczepień kwadrupolowych $^{17}\nu_Q$ i $^{63}\nu_Q$ wyciągnąć koncentrację dziur w orbitalu $3d_{x^2-y^2}$ miedzi (n_d) i $2p_\sigma$ tlenu (n_p), które determinują wielkość tych rozszczepień. Chciałbym podkreślić, że dopiero po pomiarach NMR na nadprzewodnikach domieszkowanych elektronowo zdaliśmy sobie sprawę, że już materiały bazowe czyli jeszcze niedomieszkowane (np. La_2CuO_4 czy Pr_2CuO_4) mają różną koncentrację dziur na tlenie i miedzi [4] [O1].

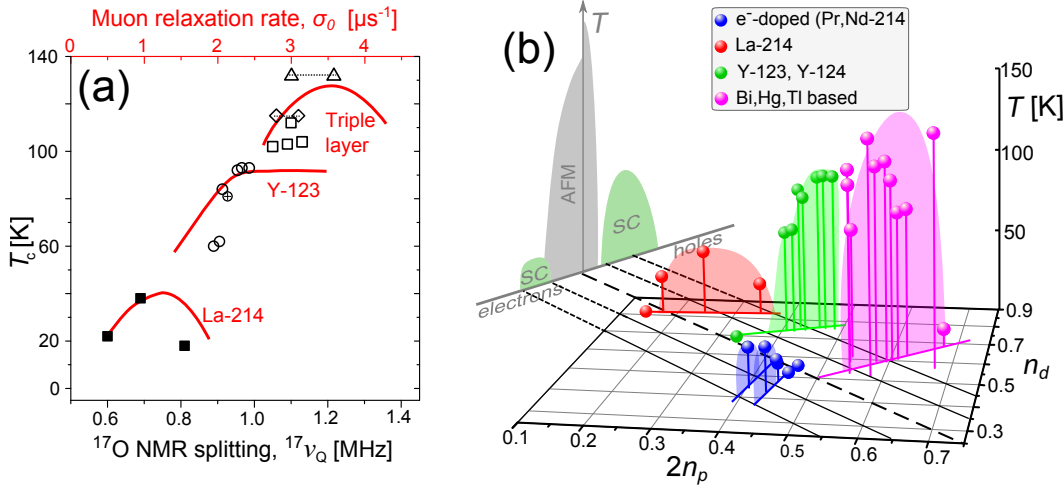
Opracowanie takiego modelu pozwoliło zaproponować nowy diagram fazowy, który zawiera wszystkie rodziny, jest on pokazany na Rys.5b. Prezentuje on zależność temperatury T_c w funkcji



Rys. 4: [Z publikacji O2] Diagramy fazowe nadprzewodników miedziowo-tlenowych bazujące na rozszczepieniach kwadrupolowych miedzi $^{63}\nu_Q$ (lewy panel) oraz tlenu $^{17}\nu_Q$ (prawy panel). Czarne oraz niebieskie symbole i strzałki (wskazujące wzrost domieszkowania x) oznaczają odpowiednio rodziny domieszkowane dziurowo i elektronowo. Linie przerywane łączą materiały o różnym domieszkowaniu, ale z tej samej rodziny. Rodziny, w których sąsiadują ze sobą trzy (lub więcej) płaszczyzny CuO_2 mają dwa strukturalnie nierównoważne położenia płaszczyznowych Cu oraz O, co skutkuje dwoma różnymi rozszczepieniami kwadrupolowymi, punkty należące do tego samego związku połączono poziomymi liniami.

ilości dziur na tlenie ($2n_p$, ponieważ dwa atomy tlenu przypadają na jeden miedzi) oraz ilości dziur na miedzi (n_d). Wszystkie nadprzewodniki miedziowo-tlenowe wyraźnie rozdzielają się na cztery grupy, które są zlokalizowane w innych miejscach tego diagramu. Grupy te pokazane są na diagramie innymi kolorami, grupa (1) to rodzina $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$; (2) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, i inne materiały o tej samej strukturze krystalicznej, tj. $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$ i $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$; (3) rodziny z niestechiometrycznym tlenem zawierające Bi, Tl lub Hg; (4) rodziny domieszkowane elektronowo $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ oraz $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Linia, która łączy materiały niedomieszkowane mające tylko jedną dziurę, tj. dla której $n_d + 2n_p = 1$ (gruba przerywana linia) oddziela materiały domieszkowane elektronowo od domieszkowanych dziurowo. Dla ułatwienia narysowano na diagramie również linie o określonym domieszkowaniu, dla których $n_d + 2n_p = 1 + x$, w przypadku domieszkowania dziurowego ($x = +0.1, +0.2$) oraz elektronowego ($x = -0.1, -0.2$), są to linie równoległe do linii łączącej materiały niedomieszkowane. Jak wspomniano wyżej, już materiały niedomieszkowane charakteryzują się znaczącymi różnicami między ilością dziur na Cu i na O; $2n_p$ zmienia się dla nich w zakresie od 0.15 do 0.45. Patrząc na ten diagram fazowy dochodzi się do wniosku, że hipotetyczna rodzina, która mogłaby być obiecująca w kontekście wyższych temperatur T_c powinna mieć związek bazowy w którym stosunkowo dużo dziur jest zlokalizowanych na tlenie, tj. $2n_p > 0.5$.

Domieszkowanie dziur powoduje przesuwanie się w prawo i w górę płaszczyzny tworzonej przez osie $2n_p$ i n_d . Widzimy, że zwiększa się ilość dziur na tlenie oraz na miedzi, ale z różnymi szybkościami dla różnych rodzin. Jak można by oczekiwać, jeśli ilość dziur na tlenie jest mała można ją zwiększyć stosunkowo łatwo. Jest to przypadek rodziny $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, związek bazowy La_2CuO_4 ma małe $2n_p$, ale domieszkowanie dziurowe powoduje szybki wzrost $2n_p$, a tylko nieznaczny n_d , co oznacza, że większość domieszkowanych dziur lokuje się na tlenie a nie na miedzi. Z drugiej strony mamy np. rodzinę zawierającą Hg, która już dla małych domieszkowań ma dość duży udział dziur na tlenie $2n_p$ i dodanie kolejnych do tlenu jest już trudniejsze, tzn. podczas domieszkowania więcej dziur lokuje się na miedzi. Obrazują to pokazane na płaszczyźnie $2n_p - n_d$ ciągłe kolorowe linie, których różne nachylenia oznaczają różne szybkości zmian $2n_p$ i n_d dla czterech grup materiałów. Skutkiem tych różnic jest również różna szybkość wzrastania T_c z domieszkowaniem. Domieszkowanie elektronów powoduje z kolei przesuwanie się lekko w lewo i



Rys. 5: a) [Z publikacji O1] Wykres Uemury z Rys.2b, tj. T_c w funkcji szybkości relaksacji mionów, σ_0 (górną oś) z danymi przedstawionymi jako ciągłe czerwone linie; czarne symbole: T_c w funkcji rozszczepienia kwadrupolowego tlenu $^{17}\nu_Q$ z płaszczyzny CuO_2 dla takich samych materiałów (dolna oś). b) T_c w funkcji ilości dziur na tlenie ($2n_p$) oraz miedzi (n_d) dla rodzin domieszkowanych dziurowo: La-214, Y-123, Y-124 i zawierających Bi, Hg lub Tl, oraz rodzin domieszkowanych elektronowo Pr-214 i Nd-214. Gruba przerywana czarna linia łączy związki bazowe (niedomieszkowane, tj. $x = 0$), dla których oczekuje się $n_d + 2n_p = 1$, równoległe do niej cienkie czarne linie pokazują gdzie oczekiwane są związki o danym domieszkowaniu x , gdzie $x = n_d + 2n_p - 1$ (linie pokazują zmiany domieszkowania z krokiem 0.1). Standardowy diagram fazowy (T vs x) można otrzymać jako projekcję, pokazaną w lewym górnym rogu.

w dół diagramu. W przypadku takiego domieszkowania bardzo szybko maleje n_d przy niewielkiej zmianie $2n_p$, co oznacza że szybko znikają dziury na miedzi, ponieważ domieszkowane elektrony lokują się głównie na niej, a tylko niewielka ich część na tlenie.

Inna ważna obserwacja dotyczy domieszkowania optymalnego, tj. dla którego dana rodzina osiąga maksymalną wartość T_c . Domieszkowanie optymalne może być policzone z zależności $x = n_d + 2n_p - 1$, ale różne rodziny mają w przypadku związków z maksymalnym T_c różne wartości $2n_p$ oraz n_d . Dokładniejsza analiza sugeruje jednak, że przechodząc od rodziny $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ do np. tej zawierającej Hg, zwiększa się wartość domieszkowania optymalnego. Co ciekawe, pomimo znaczących różnic strukturalnych, rodziny zawierające Hg, Bi lub Tl znajdują się w tej samej grupie na diagramie fazowym. Dotyczy to zarówno rodzin single-layer (jedna płaszczyzna CuO_2) jak i tzw. wielowarstwowych (zawierających sąsiadujące ze sobą płaszczyzny CuO_2), które również znajdują się w tej grupie. Dodatkowo należy zauważyć, że wartość domieszkowania x jest policzona z otrzymanych przez nas $2n_p$ oraz n_d , a nie jest odczytana z diagramu pokazanego na Rys.2a, czy np. z nominalnej zawartości Sr w $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Analiza pozwala zatem wyliczyć x również w przypadku nadprzewodników, w których domieszkowanie odbywa się poprzez kontrolowanie ilości niestechiometrycznego tlenu O_δ . Oznacza to, że diagram fazowy mógłby być również używany jako alternatywna metoda pozwalająca określić poziom domieszkowania elektronami lub dziurami x , czyli ilość ładunku dodanego do płaszczyzny CuO_2 .

Podsumowując tą część trzeba podkreślić, że publikacja [O1] prezentuje wyniki pomiarów NMR na Cu i na O dla rodziny $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Pomiarzy te znacząco pomogły w teoretycznym wyjaśnieniu zależności pomiędzy rozszczepieniami kwadrupolowymi, a rozkładem dziur pomiędzy orbitale tlenu oraz miedzi, w szczególności w przypadku związków bazowych. Analiza danych literaturowych już w tej publikacji pozwoliła na wyciągnięcie ciekawych wniosków. Jednakże bardziej szczegółowe wyjaśnienie i dyskusja znajdują się w publikacji [O2], w szczególności dotyczy to korelacji pomiędzy relacją Uemury, a rozszczepieniem kwadrupolowym na tlenie i jej ważnych implikacji. Badania te pozwoliły stworzyć zupełnie nowy diagram fazowy, z

którego można wyciągnąć dużo dalej idące wnioski niż z dotychczasowego diagramu pokazanego na Rys.2a. W szczególności można wywnioskować, że aby podnieść temperaturę T_c należy zwiększyć ilość dziur na tlenie płaszczyznowym (n_p) kosztem ilości dziur na miedzi (n_d). Innymi słowy, aby dostać wysokie T_c należy mieć duże n_p nawet już w związku bazowym nie będącym nadprzewodnikiem, a domieszkowane dziury muszą lokować się głównie na tlenie płaszczyznowym.

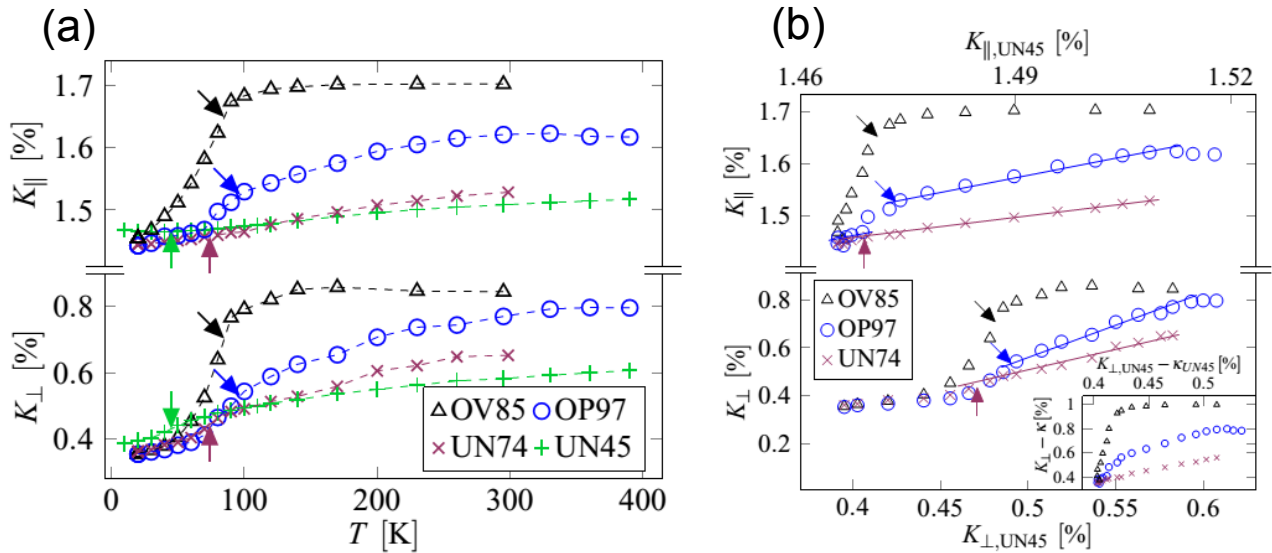
4.3.3 Pseudoprzerwa, podatność spinowa i niejednorodności elektronowe w nadprzewodnikach miedziowo-tlenowych. [Publikacje O3-O4-O5]

W nadprzewodnikach miedziowo-tlenowych występują również inne ciekawe zjawiska. Jednym z nich jest tzw. faza pseudoprzerwy, która jest obserwowana powyżej temperatury T_c w zakresie domieszkowań mniejszych od domieszkowania optymalnego. Pomimo upływu 20 lat od odkrycia pseudoprzerwy, jej pochodzenie i związek z nadprzewodnictwem są wciąż tematem żywych dyskusji naukowych. Została ona odkryta dzięki technice NMR, a jej istnienie zostało wywnioskowane z temperaturowej zależności przesunięcia spinowego mierzonego przez NMR [7]. Przesunięcie spinowe, K_s w ogólności może być zapisane jako,

$${}^nK_s(T) = {}^np \cdot \chi_s(T), \quad (1)$$

gdzie np oznacza anizotropowy współczynnik sprzężenia nadsubtelnego dla danego jądra (n), a χ_s to podatność spinowa. W typowym metalu χ_s to spinowa podatność Pauliego (związana z gęstością stanów na poziomie Fermiego), która jest niezależna od temperatury, ale χ_s maleje jeśli metal przechodzi w singletowy stan nadprzewodzący. Takie zachowanie nie jest jednak obserwowane w przypadku nadprzewodników miedziowo-tlenowych o domieszkowaniu mniejszym od optymalnego, dla których przesunięcie spinowe zaczyna maleć już w temperaturach dużo wyższych od T_c (patrz Rys.6a). Aby wyjaśnić te obserwacje eksperymentalne zapostulowano otwieranie się przerwy spinowej, która po jakimś czasie została przemianowana na pseudoprzerwę. Z drugiej strony, w przypadku materiałów o domieszkowaniu wyższym od optymalnego, w temperaturach wyższych od T_c przesunięcie spinowe jest stałe (patrz Rys.6a), co sugeruje zachowanie podobne do cieczy Fermiego, a poniżej T_c przesunięcie spinowe gwałtownie maleje.

Już na początku badań nadprzewodników miedziowo-tlenowych techniką NMR, badacze zastanawiali się, czy własności tych materiałów można opisać zakładając istnienie tylko jednej cieczy elektronowej, co wiązałoby się z tym, że elektronowa podatność spinowa miałaby tylko jedną składową. Dwie wczesne publikacje NMR z 1991 [8] i 1994 roku [9], sugerowały że opis tych materiałów z jedną cieczą elektronową jest wystarczający, choć pozostały pewne wątpliwości wynikające z pomiarów czasów relaksacji spinowo-sieciowej [10]. Taki opis był jednak sprzeczny z analizą pomiarów podatności magnetycznej w stanie normalnym na $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, która wskazywała na istnienie dwu składowych podatności [11, 12]. Pomiar NMR na tym związku również wykazały, że mierzone przesunięcia spinowe nie mogły być wyjaśnione zakładając wyłącznie jedną składową [13]. Ponieważ zostało to pokazane tylko dla jednego związku, dodatkowo z rodziny charakteryzującej się raczej niskimi wartościami T_c , rozpoczęliśmy badania na monokryształach z rodziny $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ na próbkach z całego zakresu domieszkowania, w którym mogą być wyhodowane monokryształy. Wykazaliśmy, że również w tej rodzinie, przesunięcia spinowe nie mogą być wyjaśnione zakładając istnienie wyłącznie jednej składowej podatności spinowej [14, 15] [O3 i O4]. Zidentyfikowaliśmy dwie zależne od temperatury podatności spinowe: jedna zależy od temperatury powyżej temperatury T_c i jest odpowiedzialna za pseudoprzerwę; druga wykazuje podobieństwo do obserwowanej dla cieczy Fermiego, tzn. nie zależy od temperatury powyżej T_c , ale szybko maleje poniżej tej temperatury. Dodatkowo, pomiary sugerują istnienie trzeciej podatności spinowej, która jest stała w wysokich temperaturach, a maleje z obniżaniem temperatury w temperaturach niskich oraz zmienia znak w funkcji domieszkowania [15] [O4]. Niezależne pomiary podatności magnetycznej potwierdzają jej istnienie również w innych rodzinach [16].



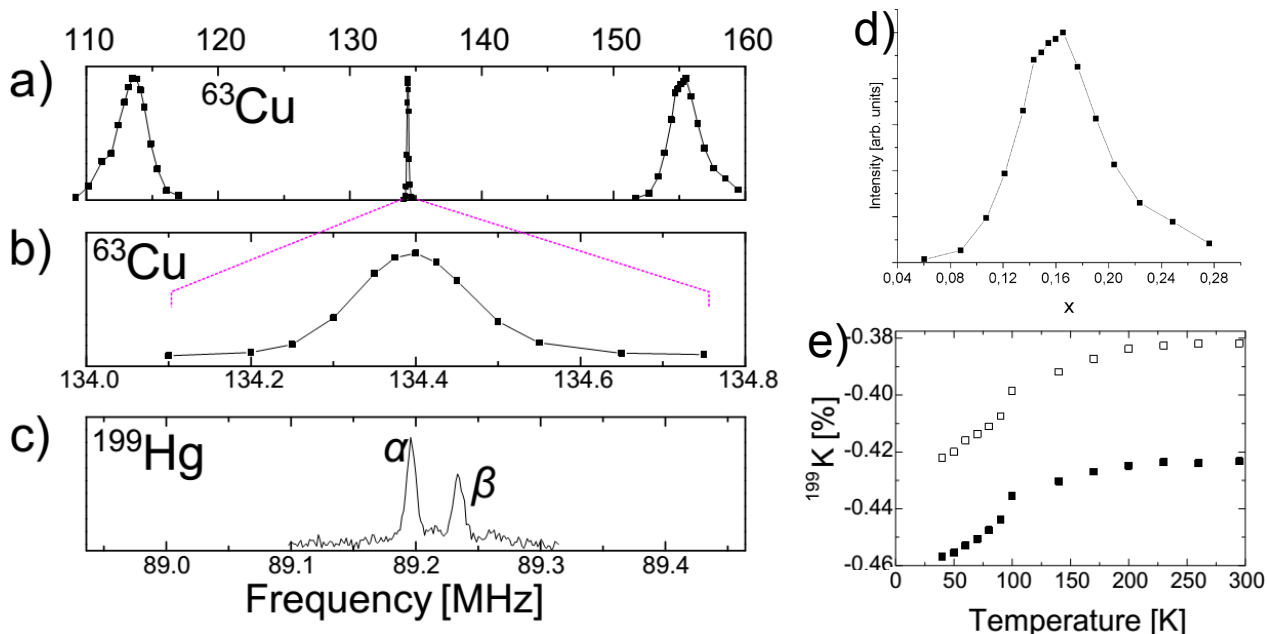
Rys. 6: Z publikacji [O4]. a) Przesunięcie NMR ^{63}Cu dla orientacji $c \parallel B_0$ ($^{63}K_{\parallel}$) oraz $c \perp B_0$ ($^{63}K_{\perp}$) w funkcji temperatury dla czterech próbek $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$: dwóch o domieszkowaniu mniejszym od optymalnego z temperaturami $T_c = 45$ K (UN45) i $T_c = 74$ K (UN74), o domieszkowaniu optymalnym z $T_c = 97$ K (OP97) oraz o domieszkowaniu większym od optymalnego z $T_c = 85$ K (OV85), b) przesunięcia $^{63}K_{\parallel}$ i $^{63}K_{\perp}$ próbek UN74, OP97, i OV85 narysowane w funkcji przesunięcia dla próbki UN45 (dla tych samych temperatur). Linie proste mają nachylenia policzone ze stosunków średnich domieszkowań, x (linie nie są dopasowaniami danych eksperymentalnych).

Niespodziewanie odkryliśmy także że przesunięcia spinowe mierzone na ^{63}Cu na próbkach $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ poniżej domieszkowania optymalnego, narysowane w funkcji przesunięć dla innego domieszkowania wykazują liniową zależność powyżej T_c (Rys.6b). Dodatkowo, nachylenie tych prostych jest dane stosunkiem średnich domieszkowań x dla tych próbek, co wskazuje na skalowanie składowej podatności odpowiedzialnej za pseudoprzerwę [14, 15] [O3 and O4]. Podobne skalowanie zostało później zaobserwowane w związku $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ z pomiarów przesunięć spinowych ^{17}O , ale nie w funkcji domieszkowania, a przyłożonego ciśnienia [17].

Pomimo wielu lat badań i dyskusji naukowych, znaczenie niejednorodności w nadprzewodnikach miedziowo-tlenowych wciąż budzi kontrowersje (np. prace [18, 19]). Istnieją związki, w których zaobserwowano uporządkowanie ładunkowe niewspółmierne ze strukturą krystaliczną, czy silne fluktuacje gęstości ładunkowej i spinowej. Ponieważ zdecydowana większość tych nadprzewodników jest niestechiometryczna, w ogólności można by oczekiwać niejednorodności chemicznych, czy różnego rodzaju porządkowania się struktury. Stąd bierze się kontrowersja dotycząca roli niejednorodności, które mogą być zwykłym efektem wprowadzenia “zanieczyszczenia” (wywołanym domieszkowaniem), ale mogą być odpowiedzialne za interesujące własności fizyczne spowodowane różnymi typami porządkowania elektronowego.

W tym kontekście technika NMR dostarczająca informacji o lokalnym otoczeniu, niejednorodnościach, czy różnych rodzajach porządkowania chemicznego lub elektronowego, jest wyjątkowo użyteczna. Znane są tylko dwa stechiometryczne nadprzewodniki ($\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ i $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) i dla nich obserwuje się raczej wąskie linie NMR, które są wynikiem oddziaływań magnetycznych dipolowych (wzmocnionych przez sprzężenie pośrednie) oraz elektrycznych kwadrupolowych wynikających z naprężeń. Natomiast w przypadku nadprzewodników domieszkowanych obserwuje się dużo szersze linie NMR zarówno magnetyczne jak i kwadrupolowe. Poszerzenie magnetyczne jest często zależne od temperatury, a elektryczne kwadrupolowe prawie się nie zmienia.

Zbadaliśmy szerokości linii NMR dla optymalnie domieszkowanego monokryształu $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Ponieważ w tej rodzinie domieszka, czyli niestechiometryczny tlen O_{δ} , leży w



Rys. 7: a) - c) Widma NMR optymalnie domieszkowanego $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ zmierzone w polu 11.74 T. a) Widmo ^{63}Cu z bardzo szerokimi liniami satelitarnymi oraz węższą linią centralną, która jest pokazana w innej skali w panelu b) (wszystkie linie są znormalizowane do 1). Panel c) przedstawia widmo ^{199}Hg zawierające dwie linie pochodzące od atomów Hg znajdujących się w nierównoważnych położeniach strukturalnych. W panelach b) i c) zakres częstotliwości jest tak przeskalowany, że odpowiada zwyczajowej skali NMR w ppm, aby zademonstrować bardzo dużą różnicę poszerzeń magnetycznych linii ^{63}Cu i ^{199}Hg). d) Profil linii satelitarnej narysowany w funkcji lokalnej koncentracji domieszki x ; częstotliwości środkowej odpowiada domieszkowanie optymalne, tj. $x = 0.16$. e) Przesunięcia ^{199}K dla linii α (wypełnione symbole) oraz β (puste symbole) [20, 14] [O4 i O5].

płaszczyźnie Hg czyli daleko od płaszczyzny CuO_2 , można by oczekiwać niewielkiego wpływu na atomy Cu. Pomiary pokazują coś zupełnie przeciwnego. Linie satelitarne ^{63}Cu charakteryzują się bardzo dużym poszerzeniem kwadrupolowym spowodowanym lokalnymi fluktuacjami gęstości ładunkowej na Cu [20] [O5]. Jak wspomniano powyżej, średnie rozszczepienie kwadrupolowe $^{63}\nu_Q$ w nadprzewodnikach domieszkowanych dziurowo zmienia się liniowo w funkcji domieszkowania, czyli lokalnej koncentracji ładunku (dziur), x . Można zatem założyć, że poszerzenie kwadrupolowe jest spowodowane przestrzennymi fluktuacjami lokalnej gęstości ładunkowej x . Przy takim założeniu można narysować profil linii satelitarnej z osią częstotliwości zastąpioną przez lokalną koncentrację domieszkowanego ładunku, co zostało pokazane na Rys.7d. Szerokość połówkowa takiej linii wynosi około 0.073, przy czym średnie domieszkowanie dla próbki o domieszkowaniu optymalnym wynosi $x = 0.16$. Patrząc na taką zależność oraz na diagram fazowy pokazany na Rys.2a, dochodzi się do wniosku, że domieszkowanie zmienia się lokalnie od wartości x podawanych dla materiałów, które są wciąż antyferromagnetykami (lewa strona profilu) aż do związków o domieszkowaniu znacząco większym od optymalnego (prawa strona profilu).

Na początku trudno było przekonać środowisko naukowe, że nasze obserwacje nie wynikają z jakości próbek, ale mają swoje źródło w lokalnych fluktuacjach gęstości ładunkowej, które obecnie są obserwowane również m.in. przez techniki wykorzystujące promieniowanie X [21]. W przeszłości proponowano wiele różnych typów porządkowania elektronowego włączając w to np. uporządkowanie typu *stripes*, które łączy w sobie przestrzenne fluktuacje gęstości ładunku oraz spinu. Pomiary NMR na monokryształach $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ o domieszkowaniu mniejszym od optymalnego sugerują istnienie uporządkowania ładunkowego, ale tylko w wysokich polach

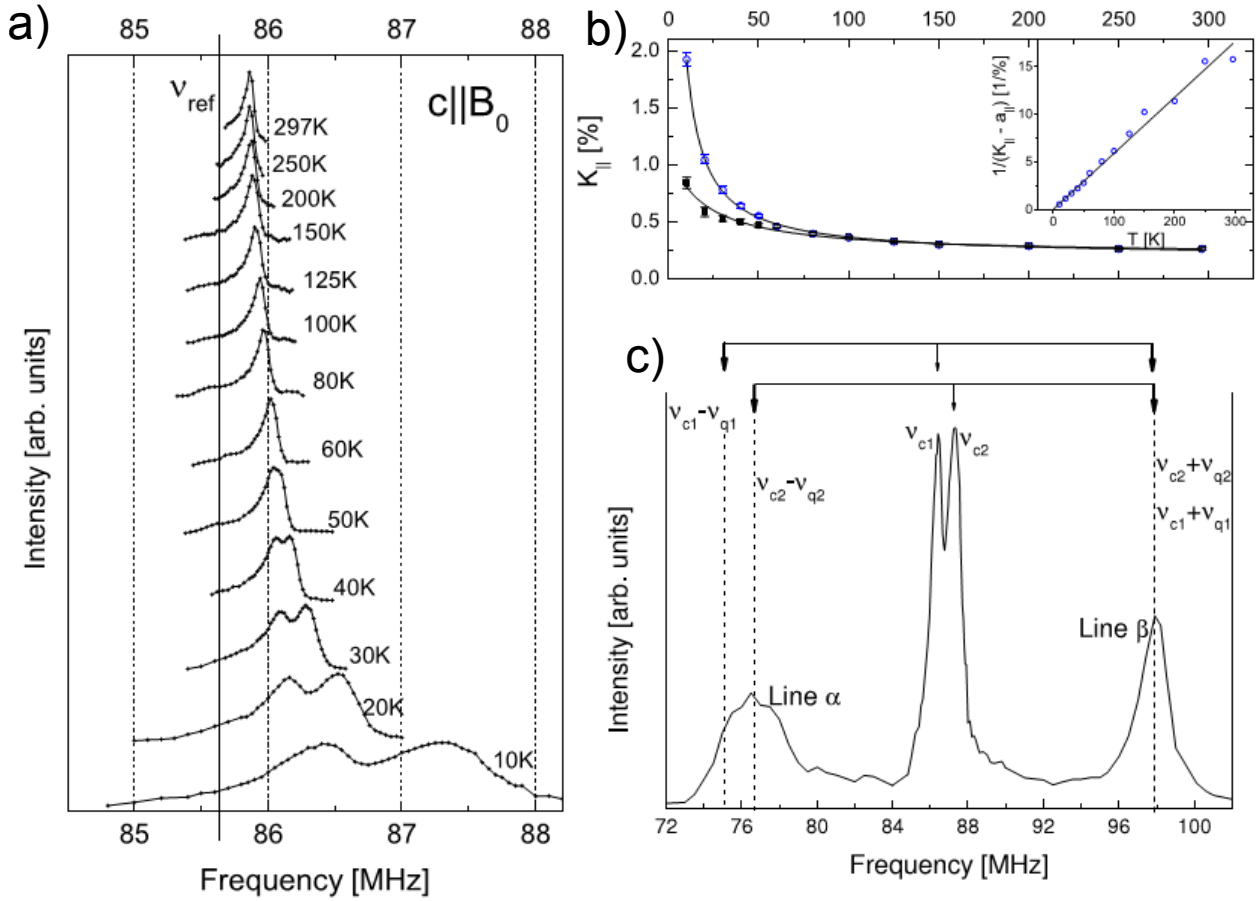
magnetycznych [22, 23]. Natomiast pomiary technikami wykorzystującymi promieniowanie X wskazują na obecność fal gęstości ładunkowych niewspółmiernych ze strukturą krystaliczną nawet bez pola magnetycznego. To uporządkowanie ładunkowe pojawia się w próbkach o domieszkowaniu mniejszym od optymalnego w temperaturach wyższych od T_c oraz charakteryzuje się raczej krótkim zasięgiem (około 20 stałych sieciowych w płaszczyźnie CuO_2 i jednej stałej sieciowej w kierunku prostopadłym do płaszczyzny CuO_2) [24, 25, 26, 27, 28]. Niedawne pomiary wykonane przez grupę Prof. M. Grevena potwierdziły istnienie takiego uporządkowania również w rodzinie $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, ale o jeszcze krótszym zasięgu [21]. Warto nadmienić, że podobne modulacje gęstości ładunkowej były również zaobserwowane w optymalnie domieszkowanym $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{1.54}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [29]. Na chwilę obecną nie jest jasne, czy pomiary NMR i te wykorzystujące promieniowanie X widzą ten sam rodzaj fluktuacji gęstości ładunkowej.

Konkluzja że poszerzenie kwadrupolowe linii ^{63}Cu nie jest spowodowane przez zwykłe niejednorodności chemiczne jest dodatkowo potwierdzona przez pomiary NMR na ^{199}Hg (spin jądrowy $I = 1/2$), w których obserwujemy dwie linie rezonansowe pokazane na Rys.7c. Ponieważ niestechiometryczny tlen O_δ lokuje się w płaszczyźnie Hg (Rys.1b), zatem możliwe są położenia atomów Hg mające różną liczbę tlenów O_δ w swoim najbliższym otoczeniu. Najbardziej prawdopodobne jest położenie Hg (α), który nie ma wcale O_δ jako najbliższego sąsiada. Z kolei za drugą linię (β) odpowiadają położenia Hg z jednym O_δ w sąsiedztwie. Możliwe są jeszcze inne otoczenia Hg, ale ich prawdopodobieństwo i zatem intensywność ich sygnału jest zbyt mała, aby móc takie linie zaobserwować (parametr δ jest mniejszy od 0.1). Szerokości linii ^{199}Hg są dużo mniejsze od linii ^{63}Cu , co oznacza, że fluktuacje gęstości elektronowej obecne w płaszczyźnie CuO_2 nie są widziane przez Hg, a wyraźna obecność dwóch linii ^{199}Hg wskazuje na brak znaczących różnic w otoczeniu obu położen Hg (α i β). Wciąż nie wiadomo gdzie lokuje się w strukturze w rodzinie $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ niestechiometryczny tlen O_δ . Pierwsze badania dyfrakcyjne sugerowały, że O_δ lokuje się w środku prostokąta tworzonego przez atomy Hg, tak jak pokazano to na Rys.1b. Później Jorgensen i inni zaproponowali, że takie położenie O_δ jest przyjmowane tylko w próbkach o domieszkowaniu większym od optymalnego, a w próbkach o mniejszym O_δ lokuje się w innym położeniu [30]. Okazuje się, że może to być ważne, ponieważ jak wykazały niedawne obliczenia teoretyczne różne położenia O_δ mogą prowadzić do znaczących zmian w płaszczyźnie CuO_2 [31]. Dokładniejsze badania dwóch linii ^{199}Hg w funkcji temperatury i domieszkowania mogłyby pomóc w odkryciu, gdzie tak naprawdę lokuje się O_δ w tej rodzinie.

Badania NMR na rodzinie $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ doprowadziły do wykazania, że podatność spinowa nie ma wyłącznie jednej składowej, jak uważano wcześniej, ale co najmniej dwie. Jest to ważne w interpretacji wyników innych pomiarów magnetycznych, nie tylko w przypadku tej rodziny, ale również innych, ponieważ rodzina $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ jest uważana za modelową ze względu na prostą strukturę krystaliczną. Drugim, nie mniej ważnym zbadanym aspektem, są niejednorodności elektronowe, w szczególności rozkład gęstości ładunkowej. Badania wskazują, że rozkład gęstości ładunku (dziur) w płaszczyźnie CuO_2 jest duży, co obecnie jest obserwowane również innymi technikami. Pomimo tego wydaje się, że te fluktuacje gęstości elektronowej nie wpływają znacząco na płaszczyznę HgO_δ . Warto również nadmienić, że obserwacja dwóch linii ^{199}Hg była możliwa dopiero po wykonaniu pomiarów na monokryształach.

4.3.4 Separacja fazowa lub skorelowane fluktuacje gęstości ładunkowej i spinowej w nadprzewodniku żelazowo-arsenowym $\text{CeFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$. [\[Publikacja O6\]](#)

Związki żelazowo-arsenowe to nowa rodzina nadprzewodników wysokotemperaturowych wykazująca drugie najwyższe temperatury T_c . Poza wysokimi wartościami T_c , zwróciły one na siebie uwagę badaczy również m.in. z powodu podobieństw do nadprzewodników miedziowo-tlenowych (np. związki bazowe są uporządkowane magnetycznie, które jest niszczone przez domieszkowanie).



Rys. 8: Z publikacji [O6] a) Linia centralna ^{75}As związku $\text{CeFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$ w funkcji temperatury dla orientacji $c \parallel B_0$ w polu 11.75 T, ν_{ref} to częstotliwość referencji. b) Przesunięcia NMR $^{75}K_{\parallel}$ w funkcji temperatury dla obu linii centralnych, wstawka pokazuje zależność $1/(K_{\parallel} - a_{\parallel})$, gdzie $a_{\parallel} = 0.2\%$ w funkcji temperatury dla linii o wyższej częstotliwości. Linie ciągłe to dopasowania do danych eksperymentalnych. c) Widmo ^{75}As zawierające linie centralne oraz satelitarne zmierzone w 10 K dla orientacji $c \parallel B_0$. Górne linie i strzałki obrazują interpretację w przypadku dwóch nierównoważnych strukturalnie położań As (różne przesunięcia NMR i rozszczepienia kwadrupolowe), ν_{c1} i ν_{c2} to częstotliwości lewej i prawej linii centralnej, a ν_{q1} i ν_{q2} to odpowiadające im rozszczepienia kwadrupolowe.

Przeprowadziliśmy badania NMR na związku z tzw. rodziny 1111, tj. na $\text{CeFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$, o temperaturze $T_c = 20$ K, przy czym domieszkowanie było wyższe od optymalnego. Pomiar przesunięcia oraz czasu relaksacji spinowo-sieciowej (T_1) zostały wykonane na izotopie ^{75}As (spin jądrowy $I = 3/2$) w funkcji temperatury oraz pola magnetycznego.

Rys.8a przedstawia linię centralną ^{75}As zmierzona w różnych temperaturach. W wyższych temperaturach obserwujemy jedną linię centralną, która przy obniżaniu temperatury przesuwa się w stronę wyższych częstotliwości, a dodatkowo rozdziela się na dwie. Obliczone przesunięcia NMR, ^{75}K , są pokazane na Rys.8b. Wykazują one zachowanie zgodne z prawem Curie-Weissa, co jest skutkiem sprzężenia nadsubtelnego jąder ^{75}As z momentami magnetycznymi Ce. Obecność takiego sprzężenia wnioskujemy również z zależności temperaturowej szybkości relaksacji spinowo-sieciowej ($1/T_1$), która dodatkowo sugeruje, że za procesy relaksacyjne w głównej mierze odpowiadają dwuwymiarowe spinowe fluktuacje antyferromagnetyczne. Pomiar ciepła właściwego sugerują, że momenty Ce porządkują się właśnie antyferromagnetycznie poniżej 1.8 K [32]

Najciekawszy wynik dotyczy jednak pojawienia się dwóch linii centralnych ^{75}As . Dwie linie centralne pojawiły się również w podobnym związku $\text{CeFeAsO}_{0.84}\text{F}_{0.16}$, ale wyłącznie poniżej T_c i zostały one przypisane atomom As znajdującym się wewnątrz lub na zewnątrz worte-

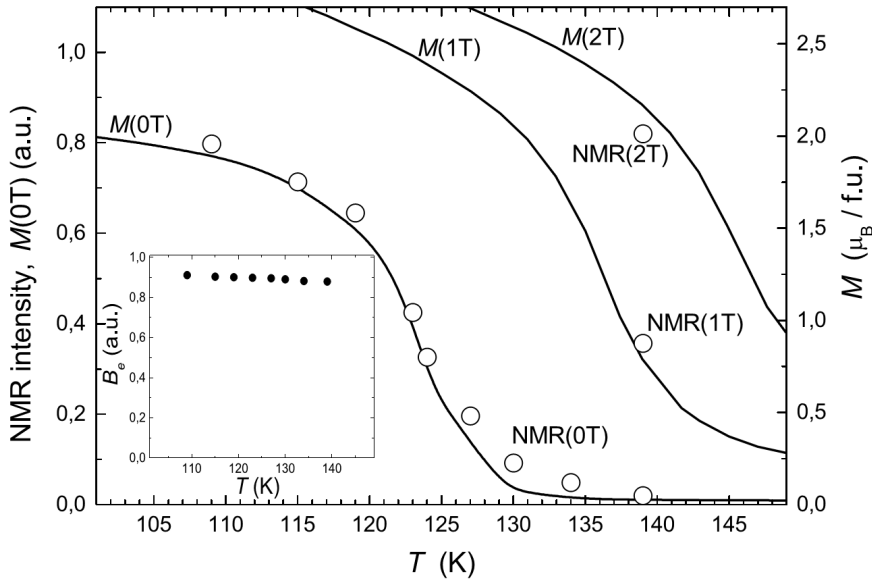
sów istniejących w stanie mieszanym [33]. W naszych pomiarach, które zostały wykonane w wyższym polu magnetycznym, dwie linie pojawiają się powyżej T_c . Wykonaliśmy dodatkowo pomiary w funkcji pola magnetycznego i doszliśmy do wniosku, że interpretacja zaproponowana przez *Ghoshray et al.* jest błędna. W przypadku obserwacji dwóch linii centralnych i przy niezerowym rozszczepieniu kwadrupolowym powinniśmy obserwować cztery linie satelitarne (jedna linia centralna i dwie satelitarne dla każdego nierównoważnego położenia As, ponieważ ^{75}As ma spin jądrowy $I = 3/2$). Na Rys.8c pokazane jest widmo ^{75}As zmierzone w 10 K, na którym widać jednak tylko cztery linie. Doszliśmy do wniosku, że linie nazwane α i β muszą być efektem nałożenia się dwóch linii satelitarnych. Różne szerokości linii α i β mogą być wyjaśnione zakładając, że jądra As z poszczególnych linii centralnych mają różne rozszczepienia kwadrupolowe ν_q i częstotliwości linii satelitarnych dane jest równaniem $\nu_{sat2} = \nu_{c2} \pm \nu_{q2}$ i $\nu_{sat1} = \nu_{c1} \pm \nu_{q1}$, gdzie ν_c to częstotliwości linii centralnych. Wynik takiej interpretacji jest pokazany na Rys.8c, a możliwe są dwa wyjaśnienia naszych obserwacji. Pierwsze to separacja fazowa na dwa rodzaje obszarów, w których mamy różną koncentrację domieszki (fluor). Drugie, to skorelowane fluktuacje gęstości ładunkowej i spinowej. W drugim przypadku, fluktuacje gęstości ładunkowej powodują różne wartości rozszczepienia kwadrupolowego, a fluktuacje gęstości spinowej powodują różne przesunięcia spinowe i różne ich zależności temperaturowe. Podobne skorelowane fluktuacje były obserwowane w nadprzewodnikach miedziowo-tlenowych, np. w $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [34].

4.3.5 Własności elektronowe perowskitów manganowych badane techniką NMR oraz z zastosowaniem promieniowania synchrotronowego. [Publikacje O7 i O8]

W perowskitach manganowych o mieszanej walencyjności manganu obserwuje się wiele rodzajów uporządkowań magnetycznych, ładunkowych czy orbitalnych, które są skutkiem wpływania na siebie wielu stopni swobody jak spin, ładunek czy sieć krystaliczna. Dodając domieszkowanie chemiczne, temperaturę, czy ciśnienie otrzymuje się bardzo skomplikowane diagramy fazowe, ale taka ilość parametrów pozwala otrzymać związki o własnościach wymaganych przez dane zastosowanie w spintronice, katalizie czy konwersji energii słonecznej.

Są one również badane pod kątem wykorzystania występującego w nich zjawiska kolosalnego magnetooporu (CMR, z ang. colossal magnetoresistance), które zachodzi po przyłożeniu pola magnetycznego. Zbadaliśmy to zjawisko w domieszkowanym elektronowo związku $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ wykonując pomiary ^{55}Mn NMR. Są to pierwsze pomiary NMR na tej rodzinie. $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ma temperaturę Curie $T_{Curie}=125$ K poniżej której jest ferromagnetycznym metalem (FMM), a powyżej niej jest uporządkowanym ładunkowo izolatorem. W przypadku materiałów magnetycznych pomiary NMR są również możliwe bez przykładania pola magnetycznego, ponieważ w materiale uporządkowanym magnetycznie w miejscu jąder już jest pole magnetyczne. Pole to nazywane jest polem efektywnym B_e i jest dane zależnością $\gamma \cdot B_e = 2\pi \cdot \nu$, gdzie γ to czynnik giromagnetyczny, a ν to częstotliwość rezonansowa.

Poniżej T_{Curie} zaobserwowaliśmy jedną linię rezonansową, która jest skutkiem delokalizacji elektronowej spowodowanej oddziaływaniem podwójnej wymiany (DE, z ang. double-exchange) pomiędzy jonami Mn^{3+} i Mn^{4+} [35]. Oddziaływanie to powoduje ferromagnetyczne uporządkowanie momentów Mn i odpowiada za metaliczne własności materiału. W perowskitach manganowych ta linia podwójnej wymiany jest obserwowana również powyżej T_{Curie} , tzn. w stanie paramagnetycznym, bez uporządkowania dalekiego zasięgu [36]. Odpowiedzialne są za to nanometrowej lub mikrometrowej wielkości obszary FMM wciąż istniejące powyżej T_{Curie} w izolującym i paramagnetycznym otoczeniu. Podobnie jak w przypadku innych perowskitów manganowych, zaobserwowaliśmy że B_e zmienia się bardzo słabo z temperaturą i nie maleje do zera w T_{Curie} . Pomiędzy 4.2 K a 139 K, B_e maleje tylko o 11% (Rys.9 pokazuje zakres temperatur 95 K - 135 K), co oznacza że namagnesowanie Mn w obszarach FMM nie zmienia się znacząco w tym zakresie temperatur. Sugeruje to, że przejście jest pierwszego rodzaju, co



Rys. 9: Z publikacji [O7]. Zależność namagnesowania M (linie ciągłe), intensywności NMR linii podwójnej wymiany (otwarte symbole) w funkcji temperatury, wstawka pokazuje zależność pola efektywnego B_e od temperatury (znormalizowanego do 1 dla temperatury 4.2 K).

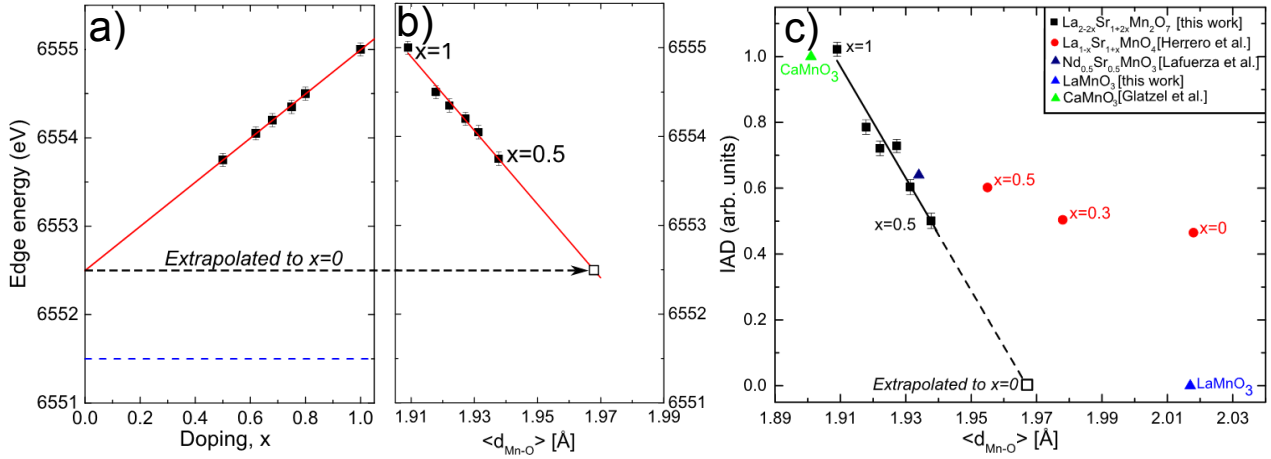
wywnioskowano również z pomiarów oporu elektrycznego.

Aby zbadać efekt kolosalnego magnetooporu wykonaliśmy również pomiary namagnesowania w polu 0.01 T, 1 T and 2 T w funkcji temperatury. Ich wyniki pokazane są na Rys.9 razem z zależnością intensywności linii NMR zmierzonej w zerowym polu, która jak widać jest bardzo podobna do zależności namagnesowania w małym polu 0.01 T. Ponieważ intensywność linii NMR jest proporcjonalna to liczby atomów ^{55}Mn w obszarach FMM, jej malejąca intensywność wskazuje, że ze wzrostem temperatury maleje zawartość fazy FMM. Przykładając pole magnetyczne w temperaturze 139 K (tj. powyżej T_{Curie}), zaobserwowaliśmy znaczący wzrost intensywności linii NMR. W polu 1 T intensywność była trzydziestokrotnie wyższa niż bez pola, a w 2 T wzrosła jeszcze bardziej. Wyciągnęliśmy z tego wniosek, że przyłożenie pola magnetycznego powoduje zwiększenie ilości obszarów FMM lub ich objętości, co w odpowiednio dużym polu prowadzi do perkolacji obszarów FMM. Ponadto, że zmiany położenia linii NMR po przyłożeniu pola, stwierdziliśmy że obszary FMM są sprzężone antyferromagnetycznie.

Wyniki naszych badań wykazały, że stan metaliczny w $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ może być indukowany przez przyłożone pole magnetyczne oraz wyjaśniły efekt kolosalnego magnetooporu na poziomie mikroskopowym. Wnioski te są zgodne z wcześniejszymi, potwierdzając że za efekt CMR również w tym związku odpowiada perkolacja obszarów FMM.

Spektroskopia absorpcji (XAS) i emisji (XES) promieniowania X jest techniką czułą na lokalną strukturę, spin oraz ładunek. Jest ona z powodzeniem używana do badania wzajemnych relacji pomiędzy strukturą krystaliczną a własnościami elektronowymi w perowskitach manganowych od około dwudziestu lat. Dzięki dokonaniem niedawno postępowi można wykonywać pomiary z dużo większą rozdzielczością (z ang. high-resolution hard x-ray photon-in photon-out spectroscopy) [37], co pozwala na uzyskanie dużo bardziej szczegółowych informacji o hybrydyzacji i zmianach pasm elektronowych bliskich poziomowi Fermiego. Z tego względu zdecydowaliśmy się zastosować tą technikę do badania perowskitów dwuwarstwowych $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (dla próbek z zakresu $0.5 \leq x \leq 1$). Rodzina ta nie była wcześniej w ogóle badana tymi technikami, a jest ona szczególnie ciekawa, ponieważ wykazuje bardzo małą dystorsję sieci krystalicznej, w porównaniu do rodziny pseudo-kubicznej $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ czy jednowarstwowej $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$. Ciekawiło nas również dlaczego w przypadku tej rodziny nie da się przygotować próbek o $x \leq 0.3$.

Widma absorpcji pokazują zachowanie typowe dla związków manganu o mieszanej walen-



Rys. 10: Z publikacji [O8]. Krawędź absorpcji dla $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ w zależności od a) domieszkowania x oraz b) średniej odległości Mn-O $\langle d_{\text{Mn-O}} \rangle$. Przerywana niebieska linia pokazuje energię krawędzi absorpcji dla LaMnO_3 , ciągłe czerwone linie to liniowe dopasowania. Pusty czarny kwadrat to wartość pochodząca z ekstrapolacji do $x=0$ czyli dla związku $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$. c) Znormalizowana wartość IAD dla $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ [38], $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ [39] w stosunku do LaMnO_3 (IAD=0) i CaMnO_3 (IAD=1) [40, 37]. Ciągła czarna linia to dopasowanie liniowe dla próbek $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$.

cyjności. Ze wzrostem domieszkowania Sr sygnał sprzed krawędzi absorpcji przesuwa się w stronę wyższych energii, a jego intensywność wzrasta. Wykazaliśmy, że najsilniejszy pik sprzed krawędzi pochodzi od przejść dipolowych nielokalnych czyli od przejść z $1s$ danego jonu Mn do stanów $3d$ sąsiedniego jonu Mn z pośrednictwem tlenu dzięki hybrydyzacji $\text{Mn}(4p)\text{-O}(2p)\text{-Mn}'(3d)$. Ponieważ jony Mn^{4+} mają więcej nieobsadzonych stanów na orbitalach o symetrii e_g w porównaniu do Mn^{3+} , to zwiększanie ilości sąsiadów Mn^{4+} powinno zwiększać prawdopodobieństwo przejść dipolowych nielokalnych. Zaobserwowaliśmy, że intensywność tego pik rośnie z domieszkowaniem i ma taki sam charakter jak prawdopodobieństwo, że wszyscy sąsiedzi absorbującego Mn są jonami Mn^{4+} . Jeśli chodzi o krawędź absorpcji, to ze wzrostem domieszkowania przesuwa się w stronę wyższych energii, podobnie jak w innych perowskitach manganowych. Ekstrapolacja tej liniowej zależności do $x=0$, tj. do hipotetycznego związku $\text{La}_2\text{SrMn}_2\text{O}_7$, daje energię krawędzi wyższą o około 1 eV w porównaniu do LaMnO_3 , choć oba związki formalnie zawierają jony Mn^{3+} (Rys.10a).

Zmierzone widma emisji (XES) pokrywają zarówno zakres tzw. przejść typu CTC (z ang. core-to-core) czyli linię główną $K\beta_{1,3}$ i satelitarną $K\beta'$, oraz przejścia typu VTC (z ang. valence-to-core) czyli linie $K\beta_{2,5}$ i $K\beta''$. Tutaj przedyskutuję tylko linie CTC, które bardzo silnie zależą od orientacji spinu, przez co są bardzo czułe na zmiany wypadkowego spinowego momentu magnetycznego [41]. Analizę widm CTC przeprowadziliśmy używając tzw. metody IAD (z ang. integrated absolute difference) [42]. Okazało się, że wartość IAD zależy liniowo od domieszkowania czyli od formalnej walencyjności Mn. Zmiana wartości IAD w zakresie od $x=1$ do $x=0.5$ wynosi połowę zmiany pomiędzy CaMnO_3 i LaMnO_3 , co wskazuje że domieszkowanie w głównej mierze wpływa na jony Mn. Podobna zależność wartości IAD od formalnej walencyjności Mn była wcześniej obserwowana w niektórych tlenkach Mn lub niedomieszkowanych perowskitach manganowych (np. LaMnO_3 i CaMnO_3) [37]. Jednak w przypadku rodziny jednowarstwowej $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ zaobserwowano bardzo niewielką zmianę wartości IAD z domieszkowaniem, co zinterpretowano jako skutek lokowania się domieszkowanego ładunku na apikalnym tlenie, a nie na manganie [38].

Analiza widm XANES i XES pozwoliła zaobserwować, że parametry zależące od struktury lokalnej, zmieniały się z domieszkowaniem w taki sposób, że ich ekstrapolacje do $x=0$ dawały wartości nieodpowiadające tym zmierzonym dla LaMnO_3 . Wydawać by się mogło, że oczywiście

wynika to z faktu, że LaMnO_3 ma zupełnie inną strukturę krystaliczną (włącznie z rodzajem i wielkością dystorsji oktaedrów MnO_6). Jednakże związek bazowy z rodziny jednowarstwowej, LaSrMnO_4 ma strukturę tetragonalną, podobnie jak badana rodzina dwuwarstwowa, ale jego krawędź absorpcji jest prawie taka sama jak dla LaMnO_3 [43]. Z zależności energii krawędzi absorpcji oraz IAD od średniej odległości Mn-O ($\langle d_{\text{Mn-O}} \rangle$) można oszacować oczekiwaną średnią odległość Mn-O dla związku dwuwarstwowego z $x=0$. Z ekstrapolacji pokazanych na Rys.10 otrzymujemy $\langle d_{\text{Mn-O}} \rangle \approx 1.97(1)$ Å. Biorąc pod uwagę, że promień jonowy Mn^{3+} z sześciokrotną koordynacją wynosi 0.645 Å, a dwukrotnie skoordynowanego O^{2-} wynosi 1.35 Å, dochodzi się do wniosku, że struktura z tak małą wartością $\langle d_{\text{Mn-O}} \rangle$ nie ma szans realizacji. W przeciwieństwie do rodziny dwuwarstwowej, w przypadku rodziny jednowarstwowej można otrzymać związek z $x=0$, ale jego struktura jest bardzo silnie wydłużona wzdłuż osi c , co powoduje że ma on bardzo dużą dystorsję oraz $\langle d_{\text{Mn-O}} \rangle = 2.02$ Å, czyli prawie takie samo jak dla LaMnO_3 . Główna różnica pomiędzy tymi rodzinami odnosi się do anizotropii struktury krystalicznej. W rodzinie jednowarstwowej dystorsja oktaedrów MnO_6 jest statyczna, a w rodzinie pseudo-kubicznej (np. LaMnO_3) obecny jest dynamiczny efekt Jahn-Tellera. Porównując wartości IAD dla tych rodzin oraz dla rodziny dwuwarstwowej, w której prawie nie ma dystorsji, wyciągnęliśmy wniosek, że transfer ładunku z Mn do O jest wzmacniany przez dystorsję statyczną. Jeśli taka dystorsja w danej strukturze jest możliwa, to związek może być stabilny. Najwyraźniej nie jest to możliwe w rodzinie dwuwarstwowej, której struktura nie pozwala na silną dystorsję i transfer ładunku.

Nasze obserwacje wskazują na istnienie ścisłej zależności pomiędzy $\langle d_{\text{Mn-O}} \rangle$ a ładunkiem zlokalizowanym na Mn, która musi być spełniona, aby struktury były stabilne. Wyjaśniliśmy dlaczego związki z dwuwarstwowej rodziny $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ nie tworzą się w całym zakresie domieszkowania x . Dodatkowo, podobna analiza może być stosowana do innych tlenków metali przejściowych, aby pomóc w przewidywaniu stabilności ich struktur w funkcji domieszkowania chemicznego czy ciśnienia.

4.4 Podsumowanie

Niedawny postęp dokonany m.in. przez habilitanta pozwolił lepiej zrozumieć nadprzewodniki miedziowo-tlenowe. W szczególności wskazano jakie parametry materiałowe decydują o wielkości T_c i jak je zmienić, aby otrzymać materiały nadprzewodzące w temperaturach wyższych niż obecnie. Kluczem wydaje się być rozkład ładunku pomiędzy tlen i miedź z płaszczyzny CuO_2 . Aby zwiększyć T_c należy zwiększyć ilość dziur na tlenie kosztem miedzi. Odkrycie nowej rodziny nadprzewodników miedziowo-tlenowych z takim transferem ładunku mogłoby doprowadzić do otrzymania związków z wyższą temperaturą T_c , która nie została zwiększona od 20 lat. Należy podkreślić, że analiza własnych badań pozwoliła wskazać jak podnieść temperaturę T_c oraz znaleźć zależność opisującą wszystkie nadprzewodniki miedziowo-tlenowe. Znanych jest tylko kilka takich uniwersalnych zależności. Drugie odkrycie dotyczy spinowej podatności magnetycznej. Wcześniejsze badania sugerowały, że ma ona tylko jedną składową, a nasze badania NMR na monokryształach z rodziny $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ wykazały, że takie założenie jest niepoprawne. Innym aspektem badanym w rodzinie $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ były niejednorodności elektronowe. Okazało się, że nawet w wysokiej jakości monokryształach obserwuje się duży rozkład gęstości ładunku w płaszczyźnie CuO_2 , za co odpowiedzialne są przestrzenne fluktuacje ilości dziur na miedzi oraz na tlenie. Zbadano również nadprzewodnik z rodziny żelazowo-arsenowej, w którym stwierdzono istnienie obszarów o różnej gęstości elektronowej, co może być wyjaśnione na dwa sposoby. Pierwszy zakłada skorelowane fluktuacje gęstości ładunkowej i spinowej (podobnie do związków miedziowo-tlenowych), a druga możliwość, to separacja fazowa na obszary zawierające różną ilość domieszki.

Separacja fazowa, a dokładniej występowanie klastrów uporządkowanych ferromagnetycznie i wykazujących charakter metaliczny w otoczeniu paramagnetycznym, jest z kolei odpowiedzialna

za występowanie zjawiska kolosalnego magnetooporu w perowskitach manganowych, co zostało wykazane przez pomiary NMR na związku $\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ w polu magnetycznym. Z kolei w innej rodzinie, tzw. związków dwuwarstwowych $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, badania przy użyciu promieniowania synchrotronowego pozwoliły na określenie zmian gęstości ładunku i spinu na manganie i skorelowanie ich z parametrami struktury krystalicznej. Pozwoliło to wyjaśnić dlaczego w przypadku tej rodziny nie można wytworzyć związków w całym zakresie domieszkowania.

Warto również nadmienić, że w swoich badaniach nie skupiałem się wyłącznie na jednej grupie materiałów, badane były również inne, niedawno odkryte nadprzewodniki zawierające Fe i As oraz materiały magnetyczne. W moich badaniach NMR przeprowadzałem pomiary na wielu izotopach, w tym ^{17}O , ^{27}Al , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{59}Co , $^{63,65}\text{Cu}$, $^{69,71}\text{Ga}$, ^{77}Se , ^{97}As , ^{139}La oraz ^{199}Hg . Dodatkowo, w przypadku tych materiałów magnetycznych posłużyłem się również inną, komplementarną techniką badawczą, a mianowicie absorpcją i emisją promieniowania rentgenowskiego z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego, aby badać zmiany gęstości ładunkowej i spinowej.

4.5 Plany na przyszłość

Kilka dni przed napisaniem tych słów została odkryta nowa rodzina nadprzewodników miedziowo-tlenowych, Ga-Ba-Ca-Cu-O z temperaturą $T_c = 116$ K [44]. Widać wyraźnie, że jest wciąż pole do badań i odkryć w tych materiałach. Chciałbym zatem kontynuować badania na nadprzewodnikach wysokotemperaturowych, w szczególności w kontekście rozkładu ładunku w płaszczyźnie CuO_2 . Odnosi się to do rodziny $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, dla której analiza nie jest jeszcze skończona. Poza tym wykonane pomiary na ^{199}Hg sugerują, że w płaszczyźnie HgO_δ zachodzi zmiana w strukturze lokalnej przy określonej wartości domieszkowania, ale potwierdzenie tego wymaga dalszych badań na próbkach o innym domieszkowaniu. Będzie się to odbywać we współpracy z Prof. J. Haase z Uniwersytetu w Lipsku i Prof. M. Grevenem z Uniwersytetu w Minnesocie. Nie zamierzam jednak ograniczać swoich badań tylko do jednej rodziny i nawiązałem już współpracę z dr. Z. Bukowskim z Instytutu Niskich Temperatur we Wrocławiu, który ma przygotowywać próbki z innej rodziny nadprzewodników. Planujemy również wykonać pomiary synchrotronowe we współpracy z dr. hab. M. Sikorą z AGH w Krakowie, aby porównać ich wyniki z NMR.

5 Dyskusja innej aktywności naukowej

Techniką NMR zainteresowałem się już podczas studiów magisterskich i kontynuowałem używanie jej również w trakcie studiów doktoranckich, podczas których prowadziłem badania NMR perowskitów manganowych. Moje studia doktoranckie były realizowane w ramach sieci SCOOTMO Research Training Network i dzięki temu mogłem aktywnie uczestniczyć w międzynarodowych wymianach, warsztatach i spotkaniach. Mój doktorat był realizowany na AGH w Krakowie i na Uniwersytecie Karola w Pradze i otrzymałem za niego wyróżnienie. W trakcie studiów doktoranckich przebywałem również kilka miesięcy w Instytucie Fizyki Czeskiej Akademii Nauk w Pradze w grupie dr. Z. Jiraka, gdzie nauczyłem się preparatyki próbek metodą reakcji w fazie stałej. Przygotowałem kilka próbek pseudo-kubicznych perowskitów manganowych z rodziny $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$.

NMR nie był jednak jedyną techniką badawczą, z którą zapoznałem się podczas studiów. Miałem również możliwość prowadzić badania z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego. Mój pierwszy kontakt z metodami synchrotronowymi, to udział w programie Summer Student w DESY w Hamburgu podczas studiów magisterskich. Podczas tego pobytu brałem udział w analizie statystycznej w eksperymencie ABLO przy Laserze na Swobodnych Elektronach. Podczas studiów uczestniczyłem w kilku sesjach pomiarowych wykorzystujących promieniowanie synchrotronowe w Hasylabie w Hamburgu oraz w ESRF w Grenoble. Używałem

kilku technik badawczych: XAS (absorpcja promieniowania X) , XMCD (kołowy dichroizm magnetyczny) EXAFS (z ang. extended x-ray absorption fine structure) oraz XANES (z ang. x-ray absorption near edge spectroscopy). Pomiarów były głównie wykonywane na perowskitach manganowych, a byliśmy zainteresowani badaniem zmian własności elektronowych w funkcji różnych domieszek lub ilości domieszki. Wyniki tych badań były opublikowane m.in. w *Physical Review B*, *Applied Physics Letters*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. W tym czasie po raz pierwszy uczestniczyłem również w badaniach układów o obniżonej wymiarowości, tj. nanocząstek magnetycznych (perowskitów manganowych i powierzchniowo utlenionych cząstek żelaza), moją rolą były pomiary MNR na izotopach ^{55}Mn i ^{57}Fe .

Po doktoracie rozpocząłem staż na Uniwersytecie w Lipsku w grupie Prof. J. Haase, który trwał 7 lat. Przez dwa pierwsze lata byłem zatrudniony w ramach sieci COMEPHS Research Training Network i znów miałem okazję blisko współpracować z wieloma naukowcami z Europy. Przez pozostałe pięć lat byłem zatrudniony bezpośrednio przez uniwersytet z czym wiązała się niewielka ilość dydaktyki (2 godziny tygodniowo). W Lipsku zajmowałem się głównie badaniami NMR nadprzewodników wysokotemperaturowych, z którymi zetknąłem się tam po raz pierwszy. Wykonywałem pomiary na rodzinie $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, które zostały przedyskutowane powyżej. Podczas pobytu w Lipsku zostałem również wysłany na krótki staż (miesiąc) do Industrial Research Limited w Wellington w Nowej Zelandii, gdzie przebywałem w grupie Prof. G. V. M. Williamsa i przygotowałem próbki nadprzewodników domieszkowanych elektronowo z grupy $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Po powrocie do Lipska próbki te zostały zmierzone techniką NMR przez E. Veroutisa (po moim przeszkoleniu i z moją pomocą), który napisał pracę magisterską bazującą na tych pomiarach. Współpracowałem również z M. Jurkutatem przy realizacji jego pracy magisterskiej. Wykonywał on pomiary NMR materiałów domieszkowanych elektronowo. Część z wyników na próbkach, w których Cu było zastąpione Ni wzbudzając oscylację gęstości spinowej, zostało opublikowanych w *Journal of Physics: Condensed Matter*. Dzięki współpracy z Prof. A. Erbem mogliśmy następnie wykonać pomiary na monokryształach, co pozwoliło otrzymać dużo bardziej dokładne informacje i doprowadziło do publikacji [O1](#).

Podczas pobytu w Lipsku uczestniczyłem również w przełomowych badaniach NMR pod wysokimi ciśnieniami. Grupie Prof. Haase we współpracy z Prof. P. Littlewoodem i dr. S. K. Gohem z Cavendish Laboratory (Uniwersytet Cambridge) udało się zbudować nowe kowadełkowe komórki ciśnieniowe, w których można wykonywać pomiary NMR pod ciśnieniami w zakresie GPa. Było to bardzo trudne do osiągnięcia, ponieważ mikrocewka do NMR musiała być umieszczona w obszarze wysokiego ciśnienia pomiędzy kowadełkami. Ponieważ objętość pod ciśnieniem była z zakresu mikrolitrów, próbki musiały być bardzo małe, utrudniając wykonywanie pomiarów NMR, które charakteryzuje raczej mała czułość. We wcześniejszych pomiarach pod ciśnieniem cewka do NMR była zazwyczaj nawinięta wokół całej komórki ciśnieniowej, co powodowało że próbka stanowiła bardzo mały ułamek objętości cewki detekcyjnej. Umieszczenie cewki pomiędzy kowadełkami, tj. bezpośrednio dookoła próbki ogromnie zwiększyło stosunek sygnału do szumu umożliwiając pomiary. Brałem udział w tych badaniach, które zaowocowały dwoma publikacjami, jednej w *Review of Scientific Instruments* i drugiej w *Journal of Low Temperature Physics*. Niedługo później podobne komórki zostały wykorzystane przez badaczy z Uniwersytetu Tokijskiego. Obecnie większa liczba grup próbuje wykonywać podobne pomiary, ponieważ badania pod wysokimi ciśnieniami stały się bardzo aktualne, co w dużej mierze zostało spowodowane przez obserwację nadprzewodnictwa w siarkowodorze w rekordowo wysokich temperaturach pod wysokimi ciśnieniami. Rozpocząłem również pomiary NMR pod wysokim ciśnieniem na próbce $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, ale niestety z powodu problemów technicznych nie udało mi się ich dokończyć i opublikować wyników. Moje próby pokazały jednak, że pomiary NMR pod wysokimi ciśnieniami mogą być wykonywane również w materiałach domieszkowanych, które mają szerokie linie rezonansowe (wcześniejsze pomiary były wykonywane na próbkach mających dużo węższe linie).

W międzyczasie byłem również zaangażowany w badania topologicznych izolatorów, które

stały się w ostatnich latach tematem intensywnych badań. Przeszkoliłem i pomogłem N. Georgiewej wykonać pomiary ^{77}Se NMR na monokryształach Bi_2Se_3 (domieszkowanych Cu). Zaobserwowaliśmy dwie linie rezonansowe i udowodniliśmy, że pochodzą one od dwóch nierównoważnych położeń strukturalnych Se, a nie od stanów topologicznych co proponowano wcześniej bazując na pomiarach na próbkach proszkowych. Stwierdziliśmy, że szerokości linii rezonansowych niespodziewanie nie zależą od pola magnetycznego, co ma swoje źródło w sprzężeniu spinów jądrowych za pośrednictwem elektronów. Wyniki tych badań zostały opublikowane w *Physical Review B* i są częścią doktoratu N. Georgiewej.

Po powrocie do Polski kontynuowałem moje badania na nadprzewodnikach i materiałach magnetycznych. Obecnie jestem promotorem pomocniczym doktoratu T. Strączka, który bada superparamagnetyczne nanocząstki używane w medycynie. Wykonuje w tym celu pomiary podatności magnetycznej, namagnesowania oraz metodą spektroskopii Moessbauera w funkcji temperatury i pola magnetycznego.

Literatura

- [1] Y. J. Uemura et al. In: *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989), p. 2317.
- [2] C. C. Homes et al. In: *Nature* 430 (2004), p. 539.
- [3] S. V. Dordevic, D. N. Basov, and C. C. Homes. In: *Sci. Rep.* 3 (2013), p. 1713.
- [4] M. Jurkutat et al. In: *Phys. Rev. B* 90 (2014), p. 140504.
- [5] D. Rybicki et al. In: *Nature Commun.* 7 (2016), p. 11413.
- [6] J. Haase et al. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), p. 0945041.
- [7] H. Alloul, T. Ohno, and P. Mendels. In: *Phys. Rev. Lett.* 63 (1989), p. 1700.
- [8] M. Takigawa et al. In: *Phys. Rev. B* 43 (1991), p. 247.
- [9] M. Bankay et al. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), p. 6416.
- [10] R. E. Walstedt, B. S. Shastry, and S-W. Cheong. In: *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994), p. 3610.
- [11] D. C. Johnston. In: *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989), p. 957.
- [12] T. Nakano et al. In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), p. 16000.
- [13] J. Haase, C. P. Slichter, and G. V. M. Williams. In: *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009), p. 455702.
- [14] J. Haase et al. In: *Phys. Rev. B* 85 (2012), p. 104517.
- [15] D. Rybicki et al. In: *Phys. Rev. B* 92 (2015), p. 081115.
- [16] I. Kokanović, J. R. Cooper, and Kazumasa Iida. In: *EPL* 98 (2012), p. 57011.
- [17] T. Meissner et al. In: *Phys. Rev. B* 83 (2011), p. 220517.
- [18] J. Haase et al. In: *J. Supercond.* 13 (2000), p. 723.
- [19] P. M. Singer, A. W. Hunt, and T. Imai. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), p. 047602.
- [20] D. Rybicki et al. In: *J. Supercond. Nov. Magn.* 22 (2009), p. 179.
- [21] W. Tabis et al. In: *Nature Commun.* 5 (2014), p. 5875.
- [22] T. Wu et al. In: *Nature* 477 (2011), p. 191.
- [23] T. Wu et al. In: *Nat. Commun.* 4 (2013).
- [24] J. Chang et al. In: *Nat. Phys.* 8 (2012), p. 871.
- [25] G. Ghiringhelli et al. In: *Science* 337 (2012), p. 821.
- [26] A. J. Achkar et al. In: *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012), p. 167001.
- [27] S. Blanco-Canosa et al. In: *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013), p. 187001.
- [28] E. Blackburn et al. In: *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013), p. 137004.
- [29] M. Hashimoto et al. In: *arXiv:1403.0061* (2014).
- [30] J. D. Jorgensen et al. In: *Physica C* 282-287 (1997), p. 97.
- [31] Jia-Wei Mei, Alexey A. Soluyanov, and T. M. Rice. In: *Phys. Rev. B* 89 (2014), p. 161115.
- [32] G. F. Chen et al. In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), p. 247002.
- [33] A. Ghoshray et al. In: *Phys. Rev. B* 79 (2009), p. 144512.
- [34] J. Haase, C.P. Slichter, and C.T. Milling. In: *J. Supercond.* 15 (2002), p. 339.

- [35] G. Matsumoto. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 29 (1970), pp. 615–622.
- [36] Cz Kapusta et al. In: *J. Phys.: Cond. Matter* 11 (1999), p. 4079.
- [37] P. Glatzel et al. In: *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* 188 (2013), pp. 17–25.
- [38] J. Herrero-Martín et al. In: *Phys. Rev. B* 82 (2010), p. 075112.
- [39] S. Lafuerza et al. In: *Phys. Rev. B* 93 (2016), p. 205108.
- [40] J. Blasco et al. In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), pp. 5609–5618.
- [41] P. Glatzel and U. Bergmann. In: *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005), pp. 65–95.
- [42] J. P. Rueff et al. In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), p. 132409.
- [43] Javier Herrero-Martín et al. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), p. 085106.
- [44] Y. Zhang et al. In: *arXiv:1805.09268v1* ().

Rybicki Damien