

Załącznik 2

AUTOREFERAT

Cykl publikacji naukowych zgłoszony do przewodu habilitacyjnego składa się z czternastu prac dotyczących tematu: „Wpływ domieszek na gęstość spinową i ładunkową w żelazie – badania metodą spektroskopii mössbauerowskiej” [1-14]. Są one numerowane czasem publikacji w czasopiśmie znajdujących się w bazie Journal Citation Reports.. Dodatkowo w autoreferacie cytowane są dwie prace pośrednio nawiązujące do publikacji zgłoszonych do przewodu [15, 16] oraz sześć prac dotyczących obecnie prowadzonych badań i moich planów naukowych na przyszłość [17-22].

Wprowadzenie

Zestaw prac [1-14] dotyczy wpływu domieszek na parametry nadsubtelne widziane przez jądro żelaza umieszczone w strukturze sześcienniej wewnętrznie centrowanej α -Fe przy założeniu, że domieszki lokują się w położeniach żelaza. Podwójne stopy żelaza z domieszką są rozpatrywane przy względnie niskim stężeniu domieszki. Jako domieszki były stosowane głównie pierwiastki z bloku d (metale przejściowe). Stopy opisane powyżej są dostatecznie proste aby umożliwić wyciągnięcie znaczących fizycznie wniosków. Z drugiej strony są one podstawą różnych stali i dlatego mają znaczenie w zastosowaniach praktycznych. Ferromagnetyzm w tych układach jest zachowany przy niskim stężeniu domieszek, a układ pozostaje blisko magnetycznego stanu podstawowego nawet w temperaturze pokojowej, jako że temperatura przejścia jest wysoka w α -Fe, a dodanie domieszki o niskim stężeniu nie zmienia jej istotnie. Parametry nadsubtelne mogą być łatwo zmierzone przy użyciu mössbauerowskiej linii 14,41-keV przejścia rezonansowego w ^{57}Fe , który to izotop jest naturalnym składnikiem żelaza, a jego atomy są rozmieszczone stochastycznie pomiędzy innymi atomami żelaza. W konsekwencji otrzymane parametry nadsubtelne mogą być użyte do oszacowania różnych właściwości badanego stopu.

W przeszłości podejmowano wiele prób opracowania wyżej opisanego problemu. Wydaje się jednak, że podejście tutaj zaproponowane jest najbardziej wyczerpującym i wolnym od dodatkowych przybliżeń.

Model

Model stosowany do opracowywania transmisyjnych danych mössbauerowskich jest szczegółowo opisany w pracach [1, 3, 13]. Stosuje się on do widm otrzymanych w geometrii transmisyjnej przy użyciu komercyjnego źródła o pojedynczej linii i zaniedbywalnej grubości rezonansowej. Założono, że linia emisyjna jest nie spolaryzowana. Podstawowe założenia modelu można scharakteryzować następująco. (1) Nie występuje elektryczne oddziaływanie kwadrupolowe wytworzone przez domieszkę na jądrze żelaza. Założenie to jest dobrze potwierdzone przez dane doświadczalne, a właściwość ta jest spowodowana silnym ekranowaniem dodatkowego ładunku przez pasmo przewodnictwa. Dlatego też domieszka powoduje tylko zaburzenie magnetycznego pola nadsubtelnego oraz zaburzenie całkowitego ładunku na jądrze żelaza jako, że widma można opisać jako niezależne od czasu oraz w przybliżeniu półklasycznego hamiltonianu. Z powodu, że widma są mierzone w temperaturze pokojowej można przyjąć, że obsadzenie stanów nadsubtelnych w stanie podstawowym jądra

rezonansowego jest niemal wyrównane. (2) Założono, że dynamika atomu żelaza nie jest zaburzona znacząco przez domieszki. Takie podejście jest usprawiedliwione w przypadku frakcji bezdrzutowej ze względu na metaliczny charakter potencjału wiążącego. Dlatego frakcja bezdrzutowa jest niemal izotropowa, gdyż przybliżenie harmoniczne jest dobrym przybliżeniem w temperaturze pokojowej. Z drugiej strony przesunięcie Dopplera drugiego rzędu jest opisane w temperaturze pokojowej klasyczną zasadą ekwipartycji i w związku z tym nie zależy od energii wiązania. Dlatego domieszki mają wyłącznie wpływ na przesunięcie izomeryczne, czyli na gęstość ładunkową (elektronów) na jądrze żelaza. Parametry przesunięcia izomerycznego S można łatwo przetransformować na parametry gęstości elektronów ρ przy zastosowaniu zależności $\rho = \alpha^{-1}S$, gdzie $\alpha = -0,291 \text{ mm s}^{-1} \text{ a.u.}^3 \text{ el.}^{-1}$ dla linii rezonansowej 14,41 keV w ^{57}Fe [U.D. Wdowik, K. Ruebenbauer, Phys. Rev. B **76**, 155118 (2007)]. (3) Przyjęto, że zaburzenia do przesunięcia izomerycznego i magnetycznego pola nadsubtelnego są addytywne w sensie algebraicznym i zależą wyłącznie od odległości pomiędzy jądrem rezonansowym a domieszką, czyli od strefy koordynacyjnej jądra rezonansowego. Założenie to wynika z faktu, że wszystkie zaburzenia pochodzą od silnie wędrownych elektronów/dziur. Stwierdzono doświadczalnie, że pojedyncze domieszki są widziane przez jądro żelaza do drugiej lub co najwyżej do trzeciej strefy koordynacyjnej poprzez zmianę przesunięcia izomerycznego i pola nadsubtelnego. Bardziej odległe domieszki mogą dać przyczynek do stałego tła. W związku z tym model jest opisany przez trzy (dwie strefy) lub cztery (trzy strefy) swobodne parametry dla przesunięcia izomerycznego (gęstości ładunku/elektronów) i dodatkowe trzy lub cztery parametry opisujące pole nadsubtelne. Liczba stref koordynacyjnych wziętych pod uwagę jest taka sama dla obydwu parametrów nadsubtelnych, gdyż jest zdefiniowana przez potencjał ekranowania domieszki przez pasmo przewodnictwa. Pole nadsubtelne reprezentuje gęstość spinową elektronów/dziur w tym wyraźnie metalicznym środowisku i jest wzmocnione przez stały wkład od polaryzacji rdzenia. Dla widm o wysokiej jakości stężenie domieszki może być dopasowane do widma. Pozostaje ono w dobrej zgodności z wartościami wyznaczonymi niezależnie. Świadczy to o wiarygodności i numerycznej stabilności modelu.

Najlepsze wyniki wyznaczenia zaburzeń gęstości spinowej i ładunkowej wywołanych przez domieszkę można otrzymać dla stopów stochastycznych otrzymanych przez szybkie zamrożenie ze stanu ciekłego. Przy dużych stężeniach domieszki można oczekiwać odstępstw od wyżej opisanego modelu z powodu oddziaływań pomiędzy domieszkami oraz z powodu niejednorodności stopu. Niektóre stopy jest bardzo trudno otrzymać ze stanu ciekłego (Fe-Zn: Lit. [13]) z powodu bardzo wysokiego ciśnienia pary składnika domieszkowego albo z powodu bardzo małej rozpuszczalności domieszki (Fe-Cu: Lit. [13]). Dla takich układów może nastąpić pewne uporządkowanie domieszek. W literaturze można znaleźć wiele propozycji rozwiązania tego problemu. Zwykle proponowane metody bazują na wielu swobodnych parametrach. Należy podkreślić, że nie jest możliwe wyciągnięcie pełnej informacji o porządku rozcieńczonego stopu na bazie Fe przy użyciu spektroskopii mössbauerowskiej ^{57}Fe , gdyż jest to metoda lokalna. Dla stopu stochastycznego prawdopodobieństwo znalezienia domieszki w poszczególnym węźle sieci jest równe stężeniu domieszki. Można zmodyfikować to prawdopodobieństwo przez wprowadzenie parametrów porządku dla kolejnych stref koordynacyjnych, gdyż symetria sześcienna zapewnia, że węzły każdej strefy są sobie równoważne. Model został rozszerzony zgodnie z tymi postulatami i opisany szczegółowo w Lit. [13]. Zwykle dodatkowe założenia są niezbędne w celu otrzymania wiarygodnych wyników. W szczególności wymagane jest aby średnie stężenie domieszki po indywidualnych strefach widzianych przez jądro rezonansowe było równe stężeniu domieszki w stopie. Założenie to jest naturalne, gdyż liczba cząstek jest tu zachowywana w sposób ścisły. Wspomniane średnie stężenie może być traktowane w

zasadzie jako parametr swobodny. Zastosowanie zasady zachowania cząstek prowadzi do pojedynczego parametru porządku w przypadku dwóch wyróżnionych stref koordynacyjnych. Pojedynczy parametr porządku może być otrzymany w przypadku trzech stref przy dodatkowym założeniu, że stężenie domieszek różni się tylko pomiędzy dwoma prostymi podsieciami sześciennymi tworzącymi sieć sześcienną wewnątrz centrowaną. Jest to także naturalne założenie, gdyż węzły w obrębie poszczególnych podsieci są wzajemnie równoważne.

Model opisany pokrótce powyżej i szczegółowo w Lit [1, 3, 13] został zaimplementowany w programie przetwarzania danych GMBERNZ należącym do pakietu Mosgraf (Mosgraf-2009). Pakiet ten może być pobrany ze strony: www.elektron.up.krakow.pl/mosgraf-2009

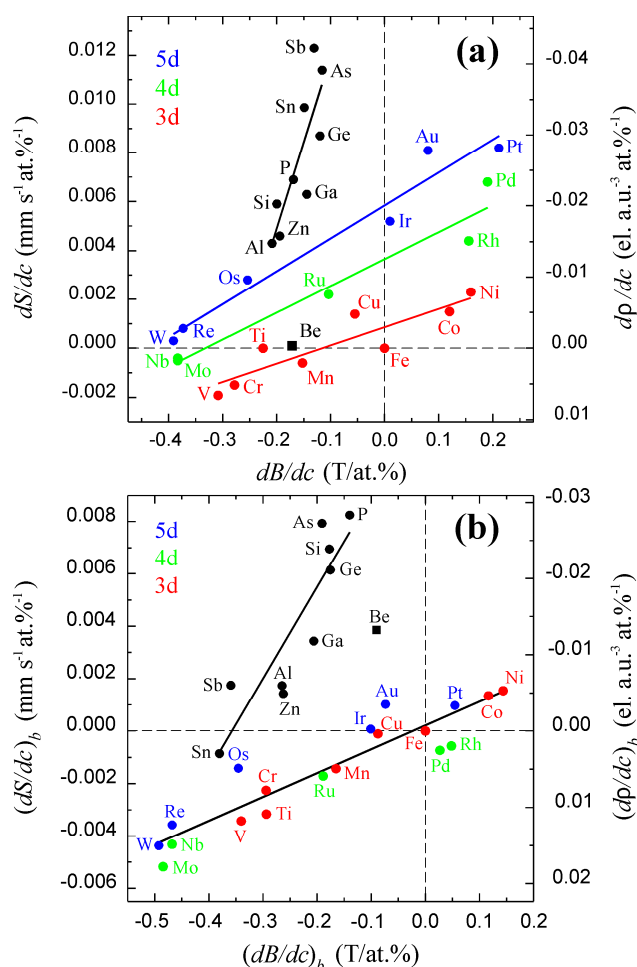
Dane mössbauerowskie mogą być przetwarzane w przybliżeniu całki transmisyjnej z wszystkimi poprawkami na grubość polikrystalicznego absorbenta. Ewentualna orientacja krystalitów może być uwzględniona. Wszystkie konfiguracje domieszek w wyróżnionych strefach koordynacyjnych są uwzględniane. Jest to bardzo ważna własność modelu jako że opuszczone konfiguracje pomimo małych prawdopodobieństw poszczególnych konfiguracji mogą dać istotny przyczynek, gdyż jest ich bardzo wiele. Można je zaniedbać dopiero przy bardzo małym stężeniu domieszki. Z drugiej strony nie da się zdecydować z góry, które konfiguracje są zaniedbywalne w przypadku dopasowywania parametru (parametrów) porządku. Dodawanie kolejnych konfiguracji w miarę wzrostu stężenia domieszki prowadzi do niespójnego zbioru wyników.

Obliczenia *ab initio*

W przypadku spektroskopii mössbauerowskiej wiarygodne wyniki, jak gęstość elektronowa na jądrze i magnetyczne pole nadsubtelne można otrzymać jedynie stosując metody dostosowane do obliczeń w kryształach. Wszystkie takie metody dające wyniki godne zaufania opierają się na pojęciu super-komórki z okresowymi warunkami brzegowymi. Dlatego bardzo trudno je zastosować do stopu zachowującego się w przybliżeniu jak stop stochastyczny – zwłaszcza przy większych stężeniach domieszki. Z drugiej strony można badać zaburzenia wokół izolowanej domieszki w całkiem przewidywalny sposób. Wyniki obliczeń zostały opublikowane w pracach [11, 12, 14]. Obliczenia przeprowadzono w ramach teorii funkcjonału gęstości stosując pełne wyrażenie na potencjał w skalarnym przybliżeniu relatywistycznym. Człony orbitalne (pełny potencjał relatywistyczny) zostały zaniedbane poza rdzeniami atomowymi, gdyż badane układy są silnie metaliczne z zaniedbywalnymi przyczynkami orbitalnymi z powodu występowania pasm przewodnictwa. Z drugiej strony włączenie pasmowych członów orbitalnych może prowadzić do niestabilności numerycznych w przypadkach, gdy takie człony są niemal nieobecne. Elektrony zostały podzielone na elektrony rdzeni i przewodnictwa stosując kryterium energii wiązania. Taki prosty podział zapewnia zwiększoną stabilność numeryczną i nie ma tu potrzeby stosowania stanów półrdzenia. Użyto przybliżenia zgeneralizowanego gradientu, gdyż jest ono szczególnie korzystne przy obliczeniach parametrów nadsubtelnych. Skończony rozmiar jąder został także uwzględniony. Uwzględnienie tej cechy jest szczególnie ważne dla jądra ^{57}Fe przy obliczaniu gęstości elektronowej w jego otoczeniu. Obliczenia przeprowadzono w dwóch krokach. W pierwszym kroku zrelaksowano radialnie sieć wokół domieszki (zgodnie z symetrią struktury kryształu) w przybliżeniu twardych rdzeni atomowych. Takie postępowanie daje najlepsze przybliżenie geometrii wokół domieszki. W tym kroku rozmiary jąder nie są istotne. Radialna relaksacja struktury jest na tyle mała, że nie zaburza porządku stref koordynacyjnych w porównaniu z czystym $\alpha\text{-Fe}$. Zrelaksowana struktura służyła jako „wsad” do obliczeń metodą

„wszystkich elektronów” po uwzględnieniu rozmiarów jąder. W pierwszym kroku używano programu VASP. Końcowe obliczenia (drugi krok) przeprowadzono za pomocą programu WIEN2k. Obliczenia przeprowadzono dla wszystkich domieszek d rozpuszczalnych w α -Fe oraz dla Ga [14]. Końcowe wyniki otrzymano stosując super-komórkę o 128 atomach z domieszką ulokowaną w środku. Dalsze szczegóły jak wybór promieni sfer atomowych, wybór funkcji bazowych, parametrów obcięcia itp. można znaleźć w Lit. [14].

Zasadniczo domieszka wywiera wpływ na oddziaływania nadsztywne poprzez zmianę objętości otoczenia krystalograficznego oraz przez modyfikację pasma przewodnictwa. Należy zauważyć, że domieszki 3d, 4d i 5d zachowują się niemal identycznie po poprawce na zmianę objętości [11], jak to jest pokazane na Rysunku 1 skopiowanym z pracy [11]. Rysunek 1 pokazuje, że wpływ pasma przewodnictwa jest niemal taki sam niezależnie od głównej liczby kwantowej domieszki d.



Rysunek 1 Korelacja pomiędzy elektronową gęstością spinową, a zmiennością gęstości ładunkowej (elektronowej) dla różnych domieszek; (a) – całkowita; (b) skorygowana na objętość, czyli czysty wpływ od pasma. Rysunek jest skopiowany z pracy [11].

Wyniki zostały szczegółowo porównane z wynikami doświadczalnymi uzyskanymi przez nas oraz wziętymi z literatury. Jest zdumiewające, że obliczenia *ab initio* potwierdziły prosty fenomenologiczny model Miedemy i van der Woude, tam gdzie porównanie było możliwe [12]. Został także potwierdzony fakt doświadczalny, że jądro żelaza widzi pojedyncze domieszki co najwyżej do trzeciej strefy koordynacyjnej [14]. Tabela podająca zaburzenia

poła nadsubtelnego i gęstości elektronowej na jądrze żelaza spowodowane przez pojedynczą domieszkę do trzeciej strefy koordynacyjnej została skopiowana z pracy [14] dla wszystkich domieszek d rozpuszczalnych w α -Fe oraz dla Ga. Wyniki tej tabeli mogą być zastosowane przy badaniu uporządkowania stopu, wówczas następuje redukcja swobodnych parametrów wyłącznie do parametrów opisujących wpływ odległych domieszek. Odległe domieszki mają znaczący wpływ na gęstość elektronową na jądrze żelaza w przypadku Pd [1] i Ru [4]. Fakt ten może być wytłumaczony silnym zmieszaniem zewnętrznych elektronów domieszki z pasmem przewodnictwa.

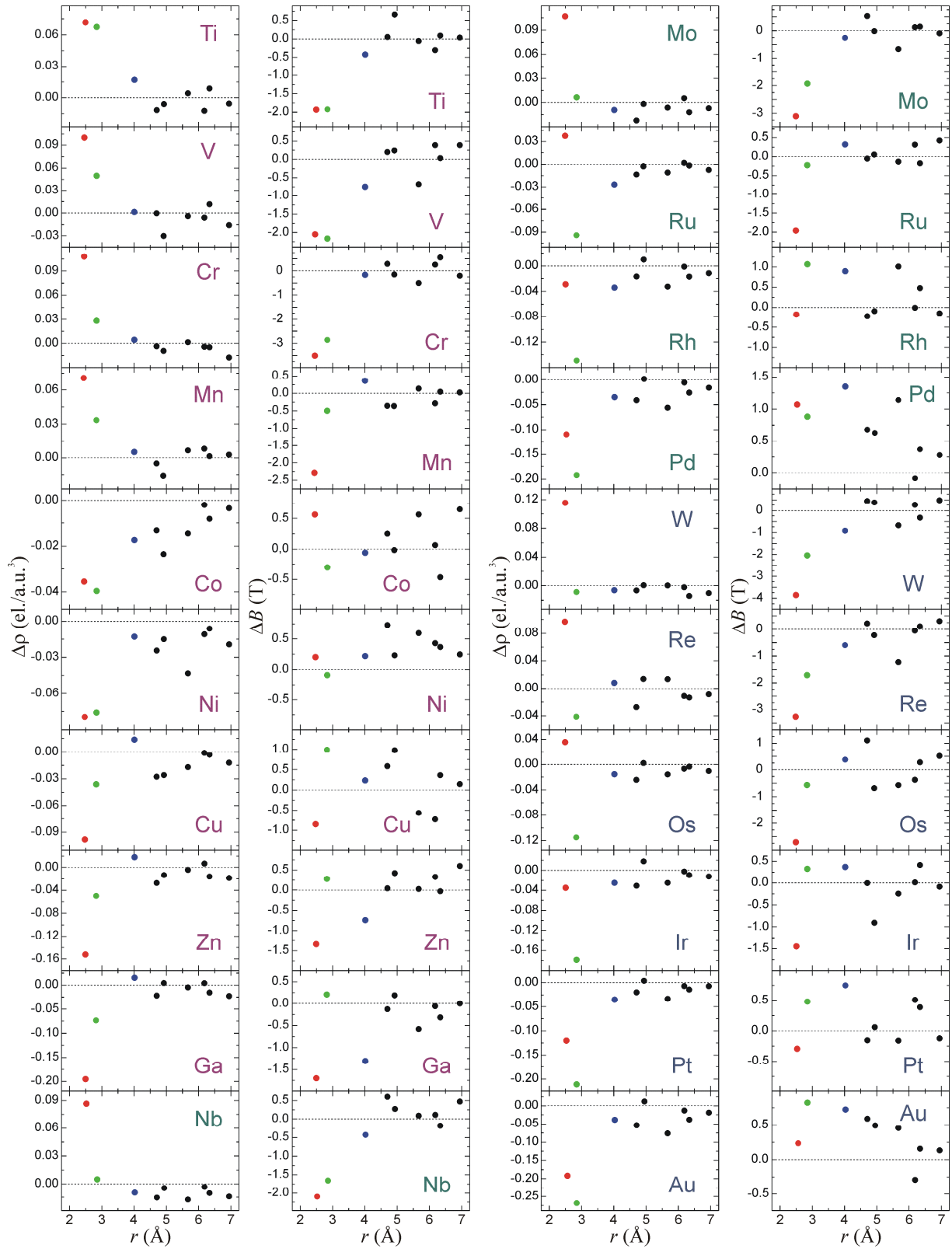
Tabela

(Tabela jest skopiowana z Lit. [14])

Zaburzenia gęstości elektronowej $\Delta\rho_s$ i elektronowej gęstości spinowej ΔB_s na jądrze żelaza spowodowane pojedynczą domieszką znajdującą się w kolejnych strefach koordynacyjnych atomu żelaza. Odpowiadające zaburzenie przesunięcia izomerycznego wynosi $\Delta S_s = \alpha \Delta\rho_s$, gdzie $\alpha = -0,291 \text{ mm s}^{-1} \text{ a.u.}^3 \text{ el.}^{-1}$ dla przejścia rezonansowego 14,41-keV w ^{57}Fe [U.D. Wdowik, K. Ruebenbauer, Phys. Rev. B **76**, 155118 (2007)]. Zaburzenie ΔB_s stosuje się bezpośrednio do magnetycznego pola nadsubtelnego na żelazie. Porządek stref koordynacyjnych nie zmienia się w wyniku dodania domieszek.

Domieszka	$\Delta\rho_1$ (el./a.u. ³)	$\Delta\rho_2$ (el./a.u. ³)	$\Delta\rho_3$ (el./a.u. ³)	ΔB_1 (T)	ΔB_2 (T)	ΔB_3 (T)
Ti	0,072	0,068	0,017	-1,93	-1,92	-0,42
V	0,100	0,050	0,001	-2,05	-2,16	-0,75
Cr	0,108	0,028	0,004	-3,51	-2,86	-0,17
Mn	0,071	0,034	0,005	-2,29	-0,50	0,37
Co	-0,036	-0,040	-0,017	0,56	-0,30	-0,06
Ni	-0,080	-0,076	-0,013	0,20	-0,09	0,22
Cu	-0,098	-0,036	0,014	-0,85	1,00	0,23
Zn	-0,152	-0,050	0,018	-1,34	0,28	-0,74
Ga	-0,195	-0,073	0,016	-1,70	0,21	-1,30
Nb	0,087	0,005	-0,010	-2,10	-1,65	-0,43
Mo	0,107	0,006	-0,009	-3,10	-1,93	-0,26
Ru	0,037	-0,094	-0,027	-1,96	-0,22	0,32
Rh	-0,029	-0,149	-0,034	-0,18	1,07	0,89
Pd	-0,109	-0,192	-0,035	1,07	0,88	1,35
W	0,115	-0,009	-0,006	-3,86	-2,04	-0,92
Re	0,097	-0,041	0,008	-3,27	-1,71	-0,60
Os	0,036	-0,115	-0,015	-2,70	-0,57	0,38
Ir	-0,035	-0,179	-0,025	-1,45	0,33	0,37
Pt	-0,120	-0,211	-0,035	-0,29	0,48	0,75
Au	-0,192	-0,269	-0,039	0,23	0,82	0,72

Rysunek 2 skopiowany z Lit. [14] przedstawia zaburzenia gęstości ładunku (elektronowej) na jądrze żelaza oraz zaburzenia pola nadsubtelnego na żelazie w funkcji zrelaksowanej odległości r od domieszki. Poziom odniesienia został wyznaczony jako średnia ze stref od siódmej do trzynastej za wyjątkiem strefy dwunastej, która znajduje się poza super-komórką.

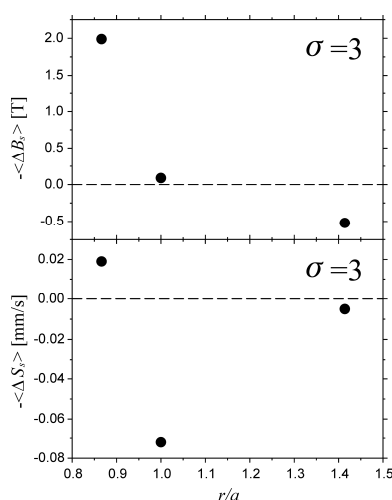


Rysunek 2 Obliczone zaburzenia gęstości elektronicznej $\Delta\rho$ oraz zaburzenia gęstości spinowej ΔB przedstawione w funkcji zrelaksowanej odległości r od domieszki dla różnych domieszek w α -Fe. Poziom zerowy został wyznaczony zgodnie z opisem w tekście. Kolory odróżniają pierwsze trzy strefy koordynacyjne. Rysunek jest skopiowany z pracy [14].

Wyniki doświadczalne

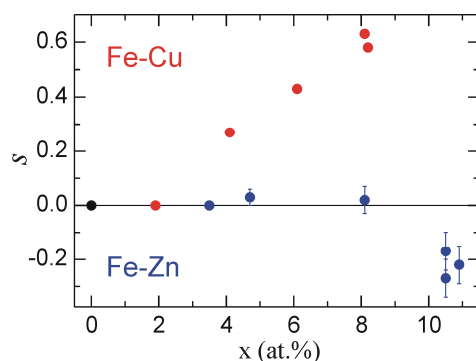
Stopy otrzymywano metodą topienia łukowego. W związku z tym pozostawały one w stanie stochastycznym za wyjątkiem bardzo małej rozpuszczalności domieszki, jak w przypadku układu Fe-Cu [13]. Stopy Fe-Zn zostały otrzymane za pomocą reakcji w fazie stałej z powodu niezwykle wysokiego ciśnienia par cynku w wysokich temperaturach [13]. Próbki były badane metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, a mikrosonda elektronowa była stosowana do wyznaczenia stężeń domieszek oraz rozkładu domieszek w skali makroskopowej. Niektóre próbki o wysokich stężeniach domieszek zawierały śladowe ilości dodatkowych faz. Separacja faz była badana dla stopów Fe-Au gdzie odkryto strukturę fraktalną pomiędzy dwoma fazami, czyli fazą sześcienną wewnętrzną centrowaną i fazą sześcienną płasko centrowaną [6]. Struktura fraktalna była szczegółowo badana przy użyciu zaproponowanego nowego algorytmu zwanego metodą szorstkości [15, 16]. Metoda szorstkości została stworzona specjalnie do badania wymiaru fraktalnego układów z wielopoziomowym zanurzeniem struktur przewodzących do rozmytych i nieregularnych granic pomiędzy obiektami na poszczególnych poziomach skali. Należy podkreślić, że separacja fazowa w stopach często prowadzi do takich struktur.

Absorbenty mössbauerowskie były przygotowane w postaci proszkowej, a widma były zbierane w temperaturze pokojowej w funkcji stężenia domieszki. Następujące układy Fe-X zostały zbadane: X = Cu [13], Zn [13], Ga [5], Nb [3], Mo [10], Ru [4], Rh [9], Pd [1], Os [2], Ir [7], Au [6]. Silne oscylacje gęstości spinu i gęstości ładunkowej (elektronowej) wokół domieszki były obserwowane w kilku przypadkach (zobacz Rysunek 3), gdzie zachodzi silne zmieszanie pomiędzy zewnętrznymi powłokami domieszki, a pasmem przewodnictwa [4, 7]. Istnienie takich oscylacji potwierdziły wyniki obliczeń *ab initio* [14]. Wyniki doświadczalne zostały użyte do porównania z wynikami obliczeń.



Rysunek 3 Zaburzenia gęstości spinowej oraz gęstości elektronowej spowodowane rutenem jako domieszką narysowane w funkcji względnej odległości od średniego położenia domieszki. Dane zostały uśrednione po wszystkich badanych stężeniach rutenu. Rysunek jest skopiowany z pracy [4].

Parametr porządku s został zbadany dla stopów Fe-Zn oraz Fe-Cu w funkcji stężenia domieszki – szczegóły opisujące dokładną definicję parametru porządku znajdują się w Lit. [13]. Wykres parametru s w funkcji stężenia domieszki jest pokazany na Rysunku 4 skopiowanym z pracy [13].



Rysunek 4 Wykres parametru porządku s w funkcji stężenia domieszki x w fazie sześcienniej wewnątrz centrowanej stopów $\text{Fe}_{100-x}\text{Cu}_x$ i $\text{Fe}_{100-x}\text{Zn}_x$. Czarny punkt reprezentuje α -Fe z parametrem porządku równym zero z definicji. Rysunek jest skopiowany z pracy [13].

Można wyciągnąć wniosek, że atomy cynku starają się unikać wzajemnie w sieci α -Fe, podczas gdy atomy miedzi zachowują się odwrotnie [13]. Oznacza to, że energia oddziaływania najbliższych sąsiadów Zn-Zn w tej strukturze jest znacznie mniejsza w sensie absolutnym od energii oddziaływania Fe-Zn (Zn-Fe). Przypadek miedzi jest odwrotny. Dlatego, energia oddziaływania Cu-Cu jest większa od energii oddziaływania Fe-Cu (Cu-Fe). Wyniki te są zgodne z granicami rozpuszczalności tych pierwiastków w α -Fe.

Plany naukowe na przyszłość i inna (wybrana) działalność

W ramach współpracy naukowej nawiązałem kontakty z ośrodkami naukowymi w Czechach i Szwajcarii. Współpraca z Institute of Physics, Academy of Sciences, Prague, Czech Republic dotyczy badania związków międzymetalicznych żelaza z ziemiami rzadkimi i aktynowcami. Dotychczasowym owocem tej współpracy jest określenie odstępstwa od stechiometrii i obsadzenia pozycji krystalograficznych dla związków $\text{R}_{2-x}\text{Fe}_{14+2x}\text{Si}_3$ [17] oraz zbadanie zjawiska reorientacji spinowej w $\text{Er}_{2-x}\text{Fe}_{14+2x}\text{Si}_3$ [18]. Współpraca z Laboratory for Solid State Physics, ETH Zürich, Switzerland dotyczy odkrytych w 2008 roku nadprzewodników na bazie żelaza. Moja obecna działalność naukowa koncentruje się na badaniach nadprzewodników na bazie żelaza przy zastosowaniu spektroskopii mössbauerowskiej. Działalność ta będzie kontynuowana w najbliższej przyszłości. Główne wyniki otrzymane do chwili obecnej można podsumować następująco. Obliczenia *ab initio* wykazały, że energie stanu podstawowego fazy heksagonalnej i tetragonalnej FeSe są niemal identyczne. Dlatego transformują się one jedna w drugą bardzo łatwo prowadząc od antyferromagnetycznego izolatora Motta (heksagonalny) do metalicznego układu bez momentu magnetycznego. Badania doświadczalne pokazały, że nadprzewodnik FeSe ma moment magnetyczny mniejszy niż $0,01\mu_B$ na formułę chemiczną [19]. Z tego powodu teorie bazujące na egzotycznych parach Coopera sprzężonych przez fluktuacje spinowe muszą być odrzucone dla tego związku. Pary Coopera są sprzężone tutaj przez wirtualne fonony i pozostają w stanie singletowym. Podobne wyniki uzyskano dla LiFeP [20]. Przeprowadzono szczegółowe badania związków macierzystych i domieszkowanych z rodziny '122' [21, 22]. W związkach macierzystych odkryto fale gęstości spinowej o bardzo egzotycznym kształcie (struktura rombowa). Zbudowane są one z „perforowanych” namagnesowanych płaszczyzn zorientowanych w płaszczyźnie b-c z wektorem propagacji i polem zorientowanym wzdłuż osi a. Wektor propagacji jest niewspółmierny ze stałą sieci a. Płaszczyzny są uporządkowane antyferromagnetycznie i fala gęstości spinowej rozwija się w funkcji malejącej temperatury od wąskich namagnesowanych niemal do nasycenia warstw przechodzących w struktury o

kształcie niemal trójkątnym, a w końcu w struktury niemal prostokątne. Przerwy „perforacji” występują w płaszczyźnie a-b zawierającej warstwy separujące z atomami Ca, Ba lub Eu. Pierwiastek średniej kwadratowej amplitudy fali gęstości spinowej zachowuje się w funkcji temperatury zgodnie z klasą uniwersalności (1, 2). Oznacza to, że magnetyzm jest czysto spinowy w ramach modelu Isinga z silnym sprzężeniem w dwóch wymiarach, czyli w płaszczyźnie a-b. Obserwuje się niespójny region fal gęstości spinowej zaraz powyżej przejścia magnetycznego, aż do przejścia do fazy tetragonalnej, gdzie magnetyzm 3d zanika. Uporządkowanie magnetyczne europu jest całkowicie niezależne [22], to znaczy atomy europu nie widzą fal gęstości spinowej. Porządkują się one antyferromagnetycznie w znacznie niższej temperaturze ze spinami zorientowanymi wzdłuż osi a. Domieszkowanie prowadzi do obrotu momentów europu na oś c z powstaniem pewnej składowej ferromagnetycznej. Pojawia się europ trójwartościowy z polem transferu od europu dwuwartościowego (wpływ lokalnego ciśnienia chemicznego). Natężenie fali gęstości spinowej ulega redukcji w nieco chaotyczny sposób [22]. Osiągnięty zostaje stan mieszany, gdzie część próbki jest nadprzewodnikiem bez magnetyzmu od fal gęstości spinowej, a reszta wciąż wykazuje obecność fali gęstości spinowej. Sytuacja taka jest obserwowana aż do rejonu o nadmiernym stężeniu domieszek, gdzie w końcu fala gęstości spinowej zanika. Dwuwartościowy europ porządkuje się magnetycznie we wszystkich tych fazach. Dlatego magnetyzm 4f współistnieje z nadprzewodnictwem w tym samym układzie elektronowym. Żelazo widzi pole transferu od europu w domieszkowanym materiale, podczas gdy w związku macierzystym to pole jest ledwo wykrywalne [22], o ile w ogóle. Pole transferu od europu na żelazie jest współosiowe z polem na europie dwuwartościowym. Wydaje się, że pole na europie trójwartościowym ma tę samą orientację. Wykazano, że momenty europu pozostają w płaszczyźnie a-c bez powstania jakiegokolwiek struktury helikoidalnej [22].

Literatura

1. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, Effect of Pd impurity on charge and spin density in metallic iron studied by Mössbauer spectroscopy, *Physica Scripta* **70**(6), 368-373 (2004)
2. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, Charge and spin density perturbation on iron atom due to osmium impurity in metallic iron, *Nukleonika* **49**(Suppl. 3), S67-S70 (2004)
3. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, Influence of niobium impurity on spin density in metallic iron, *physica status solidi (b)* **242**(15), 3201-3208 (2005)
4. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, Spin- and charge-density waves around Ru impurities in α -Fe alloys studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, *Physical Review B* **73**(10), 104423-5 (2006)
5. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, J. Przewoźnik, Charge and spin density on iron nuclei in the BCC Fe-Ga alloys studied by Mössbauer spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds* **455**(1-2), 47-51 (2008)
6. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Przewoźnik, J. Żukrowski, Hyperfine interactions on iron nuclei in the BCC and fractally decomposed BCC/FCC mixed phase iron-gold alloys, *Journal of Alloys and Compounds* **458**(1-2), 96-103 (2008)
7. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, Spin- and charge density oscillations around Ir impurity in α -Fe studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds* **464**(1-2), 13-17 (2008)
8. A. Błachowski, Charge and spin density perturbation on iron nuclei by non-magnetic impurities substituted on the iron sites in α -Fe, *Acta Physica Polonica A* **114**(6), 1563-1571 (2008)

9. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, Spin- and charge density around Rh impurity in α -Fe studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds* **477**(1-2), 4-7 (2009)
10. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, J. Przewoźnik, Spin and charge density on iron nuclei in the BCC Fe-Mo alloys studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds* **482**(1-2), 23-27 (2009)
11. A. Błachowski, U.D. Wdowik, K. Ruebenbauer, Volume effect and electron band modification in α -Fe by substitutional impurities, *Journal of Alloys and Compounds* **485**(1-2), 36-40 (2009)
12. A. Błachowski, U.D. Wdowik, Impurity effect on charge and spin density in α -Fe – comparison between cellular model, ab initio calculations and experiment, *Acta Physica Polonica A* **119**(1), 24-27 (2011)
13. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, J. Przewoźnik, J. Marzec, A. Rakowska, Spin- and charge density perturbations and short-range order in Fe-Cu and Fe-Zn BCC alloys: A Mössbauer study, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **72**(12), 1537-1542 (2011)
14. A. Błachowski, U.D. Wdowik, Transition metal impurity effect on charge and spin density in iron: *Ab initio* calculations and comparison with Mössbauer data, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, doi:10.1016/j.jpccs.2011.10.017 (2011)
15. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, Roughness method to estimate fractal dimension, *Acta Physica Polonica A* **115**(3), 636-640 (2009)
16. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, A. Rakowska, S. Kąc, Fractal-like behaviour of the BCC/FCC phase separation in the iron-gold alloys, *Journal of Microscopy* **237**(3), 395-398 (2010)
17. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Przewoźnik, J. Żukrowski, D. Sitko, N.-T. H. Kim-Ngan, A.V. Andreev, Hyperfine interactions on iron in $\text{R}_{2-x}\text{Fe}_{14+2x}\text{Si}_3$ (R= Ce, Nd, Gd, Dy, Ho, Er, Lu, Y) compounds studied by Mössbauer spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds* **466**(1-2), 45-51 (2008)
18. J. Żukrowski, A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Przewoźnik, D. Sitko, N.-T. H. Kim-Ngan, Z. Tarnawski, A.V. Andreev, Spin reorientation in the $\text{Er}_{2-x}\text{Fe}_{14+2x}\text{Si}_3$ single-crystal studied by the ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements, *Journal of Applied Physics* **103**(12), 123910-8 (2008)
19. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, J. Przewoźnik, K. Wojciechowski, Z. M. Stadnik, Mössbauer spectroscopy evidence for the lack of iron magnetic moment in superconducting FeSe, *Journal of Alloys and Compounds* **494**(1-2), 1-4 (2010)
20. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, J. Przewoźnik, J. Marzec, Mössbauer and magnetic measurements of superconducting LiFeP, *Journal of Alloys and Compounds* **505**(2), L35-L37 (2010)
21. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, K. Rogacki, Z. Bukowski, J. Karpinski, Shape of spin density wave versus temperature in AFe_2As_2 (A = Ca, Ba, Eu): A Mössbauer study, *Physical Review B* **83**(13), 134410 (2011)
22. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski, Z. Bukowski, K. Rogacki, P. J. W. Moll, J. Karpinski, Interplay between magnetism and superconductivity in $\text{EuFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ studied by ^{57}Fe and ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy, *Physical Review B* **84**(17), 174503 (2011)

Błachowski