

# Autoreferat

1. Imię i Nazwisko: **Marcin Sikora**
2. Dyplomy i stopnie: magistra, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie (1999)  
doktora nauk fizycznych, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie (1999), rozprawa pt. „Magnetyzm związków  $\text{La}_{2/3-y}\text{RE}_y\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  badany metodą magnetycznego dichroizmu promieniowania X”, promotor - Prof. Czesław Kapusta
3. Przebieg zatrudnienia: Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, asystent, od grudnia 2002 do września 2003, a następnie adiunkt, od października 2003, na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej<sup>(1)</sup>  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Zaragoza (Hiszpania), Post-Doc w Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón w ramach sieci naukowej RTN SCOOTMO, od lutego 2004 do lutego 2005  
European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble (Francja), Post-Doc, od marca 2005 do lutego 2008, a następnie Junior Scientist, od marca do grudnia 2008, przy stacji badawczej ID26 XAS-XES
4. Osiągnięcie habilitacyjne. Cykl publikacji pt. *Właściwości elektronowe i magnetyczne złożonych tlenków metali przejściowych badane metodami spektroskopii rentgenowskiej.*
  - (a) Na cykl składają się z następujące artykuły:
    - [1] M. Sikora, Cz. Kapusta, K. Knížek, Z. Jiráček, C. Autret, M. Borowiec, C.J. Oates, V. Procházka, D. Rybicki, D. Zajac, *XANES study of Mn and Co valence states in  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x = 0$  to  $1$ )*, Phys. Rev. B **73**, 094426 (2006), [DOI: 10.1103/PhysRevB.73.094426](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.094426);
    - [2] M. Sikora, Cz. Kapusta, M. Borowiec, C.J. Oates, V. Procházka, D. Rybicki, D. Zajac, J.M. De Teresa, C. Marquina, M.R. Ibarra, *Evidence of unquenched Re orbital magnetic moment in  $\text{AA}'\text{FeReO}_6$  double perovskites*, Appl. Phys. Lett. **89**, 062509 (2006), [DOI:10.1063/1.2234292](https://doi.org/10.1063/1.2234292);
    - [3] M. Sikora, K. Knížek, Cz. Kapusta, P. Glatzel, *Evolution of charge and spin state of transition metals in the  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  perovskite series*, J. Appl. Phys. **103**, 07C907 (2008), [DOI:10.1063/1.2834249](https://doi.org/10.1063/1.2834249);
    - [4] M. Sikora, O. Mathon, P. van der Linden, J.M. Michalik, J.M. De Teresa, Cz. Kapusta, and S. Pascarelli, *Field-induced magnetostructural phase transition in double perovskite  $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$  studied via x-ray magnetic circular dichroism*, Phys. Rev. B **79**, 220402(R) (2009), [DOI:10.1103/PhysRevB.79.220402](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.220402).
    - [5] Marcin Sikora, Amélie Juhin, Tsu-Chien Weng, Philippe Saintavitt, Carsten Detlefs, Frank de Groot, and Pieter Glatzel, *Strong K-edge Magnetic Circular Dichroism Observed in Photon-in-Photon-out Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **105**, 037202 (2010), [DOI:10.1103/PhysRevLett.105.037202](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.037202);
    - [6] Nikolay Smolentsev, Marcin Sikora, Alexander V. Soldatov, Kristina O. Kvashnina, and Pieter Glatzel, *Spin-orbit sensitive hard x-ray probe of the occupied and unoccupied 5d density of states*, Phys. Rev. B **84**, 235113 (2011), [DOI: 10.1103/PhysRevB.84.235113](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.235113);

---

<sup>1</sup> Do roku 2004 nosił nazwę Wydziału Fizyki i Techniki Jądrowej.

[7] M. Sikora, A. Juhin, G. Simon, M. Zając, K. Biernacka, Cz. Kapusta, L. Morellon, M.R. Ibarra, P. Glatzel, *1s2p resonant inelastic x-ray scattering - magnetic circular dichroism: a sensitive probe of 3d magnetic moments using hard x-ray photons*, J. Appl. Phys **111**, 07E301 (2012), [DOI:10.1063/1.3670064](https://doi.org/10.1063/1.3670064),

będące rezultatem kilkudziesięciu eksperymentów synchrotronowych, które wykonałem przy użyciu stacji badawczych A1 w laboratorium HasyLab/DESY w Hamburgu oraz ID26 i ID24 w laboratorium ESRF w Grenoble, w latach 2004-2010, we współpracy z naukowcami z AGH w Krakowie, Instytutu Fizyki Czeskiej Akademii Nauk w Pradze, Uniwersytetu w Saragossie, Europejskiego Laboratorium Promieniowania Synchrotronowego w Grenoble, Uniwersytetu w Utrechcie, Uniwersytetu Piotra i Marii Curie w Paryżu i Południowego Uniwersytetu Federalnego w Rostowie nad Donem.

- (b) Kilka tygodni po rozpoczęciu przeze mnie pierwszego roku studiów fizycznych świat obiegła informacja o przyznaniu Nagrody Nobla z fizyki dla Bertrama Brockhouse'a i Clifforda Shulla za pionierski wkład do rozwoju technik rozpraszania i spektroskopii neutronów dla badań materii skondensowanej. Czytając notę prasową<sup>(2)</sup> przedstawiającą osiągnięcia laureatów i zalety technik neutronowych nie zdawałem sobie wówczas sprawy, że zawiera ona co najmniej jedną nieprawdziwą informację. Znajduje się ona w akapicie przedstawiającym dominującą rolę technik neutronowych i niezdolność metod rentgenowskich<sup>(3)</sup> do badania uporządkowania magnetycznego materiałów. Fakt ten uświadomiłem sobie po trzech latach, gdy po raz pierwszy wziąłem udział w eksperymencie synchrotronowym w laboratorium HasyLab/DESY w Hamburgu. Dowiedziałem się wtedy, że rola technik neutronowych była i wciąż jest dominująca w tej dziedzinie. Niemniej, już kilka lat wcześniej w prestiżowych czasopismach fizycznych pojawiły się doniesienia na temat odkrycia magnetycznego dichroizmu kołowego w absorpcji promieniowania rentgenowskiego – techniki, która pozwala na zbadanie uporządkowania magnetycznego poszczególnych pierwiastków składowych materiału<sup>(4,5)</sup> oraz niezależne oszacowanie składowej spinowej ( $m_s$ ) i orbitalnej ( $m_l$ ) ich momentu magnetycznego.<sup>(6,7)</sup>

W ciągu ostatnich dwóch dziesięcioleci, dzięki powstaniu źródeł światła synchrotronowego trzeciej generacji, doszło do niezwykle dynamicznego rozwoju technik eksperymentalnych bazujących na wykorzystaniu intensywnego, monochromatycznego, koherentnego i spolaryzowanego promieniowania rentgenowskiego.<sup>(8)</sup> Wśród nich, rozwinęto również szereg technik badawczych umożliwiających badanie własności magnetycznych materii, między innymi rezonansowego rozpraszania jądrowego (NRS), rezonansowego rozpraszania magnetycznego (XRMS), spektroskopii absorpcji (XAS) oraz jej magnetycznego dichroizmu kołowego (XMCD) i liniowego (XMLD), które są obecnie powszechnie wykorzystywanymi narzędziami badawczymi.<sup>(9)</sup>

<sup>2</sup> Press Release: *The 1994 Nobel Prize in Physics*, 23 Oct 1994,

[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1994/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1994/press.html)

<sup>3</sup> W oryginale angielskim użyto sformułowania: *X-ray method has been powerless*.

<sup>4</sup> G. Schütz et al., *Absorption of circularly polarized x rays in iron*, Physical Review Letters **58**, 737 (1987), [DOI:10.1103/PhysRevLett.58.737](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.737).

<sup>5</sup> C.T. Chen et al., *Soft-x-ray magnetic circular dichroism at the  $L_{2,3}$  edges of nickel*, Physical Review B **42**, 7262 (1990), [DOI:10.1103/PhysRevB.42.7262](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.7262)

<sup>6</sup> B.T. Thole et al., *X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization*, Physical Review Letters **68**, 1943 (1992), [DOI:10.1103/PhysRevLett.68.1943](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.1943).

<sup>7</sup> P. Carra et al., *X-ray circular dichroism and local magnetic fields*, Physical Review Letters **70**, 694 (1993), [DOI:10.1103/PhysRevLett.70.694](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.694).

<sup>8</sup> D. Attwood, *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications*, (Cambridge University Press, 1999), ISBN:9780521029971.

<sup>9</sup> E. Beaurepaire et al., *Magnetism: A Synchrotron Radiation Approach*, Lecture Notes in Physics **697**, (Springer, Berlin Heidelberg, 2006), [DOI:10.1007/b11594864](https://doi.org/10.1007/b11594864).

Wykorzystanie technik rentgenowskich do zbadania mikroskopowych własności magnetycznych w złożonych tlenkach metali przejściowych  $3d$  i  $5d$  z dominującymi oddziaływaniami wymiennymi typu metal-tlen-metal przy użyciu technik spektroskopii rentgenowskiej było głównym celem naukowym prac będących podstawą mojego osiągnięcia habilitacyjnego. W badaniach tych zastosowałem przede wszystkim techniki spektroskopii w pobliżu krawędzi absorpcji (XANES) i XMCD. Ponadto, wykorzystałem technikę wysokorozdzielczej spektroskopii emisji rentgenowskiej (XES), która nie była do tej pory powszechnie stosowana w tym kontekście, oraz poszerzyłem zakres stosowalności techniki XMCD wykonując pomiary z wykorzystaniem magnetycznych pól impulsowych oraz w rezonansowym nieelastycznym rozpraszaniu promieniowania rentgenowskiego (RIXS). Szczegółowy opis uzyskanych wyników i ich potencjalnego wykorzystania omawiam w kolejnych akapitach.

Eksperymenty, których rezultaty są przedstawione w artykułach [1] i [3] były poświęcone poszukiwaniu dominującego oddziaływania wymiennego w związkach będących roztworem stałym dwóch perowskitów,  $\text{LaMnO}_3$  (antyferromagnetyka) oraz  $\text{LaCoO}_3$  (diamagnetyka), w których obserwuje się pojawienie wypadkowego namagnesowania o momencie magnetycznym bliskim  $3,5 \mu_B/\text{f.u.}$ <sup>(10)</sup> Początkowo zakładano, że dominującym oddziaływaniem magnetycznym prowadzącym do uporządkowania ferromagnetycznego w tych materiałach jest pozytywna nadwymiana typu  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$  będąca rezultatem dynamicznego efektu Jahn-Tellera.<sup>(11)</sup> Jednakże interpretacja ta była sprzeczna z koncepcją nieproporcjonalnego rozkładu ładunku z preferencją do tworzenia konfiguracji jonowej typu  $\text{Co}^{2+}+\text{Mn}^{4+}$ , którą zaproponowano w oparciu o wyniki badań podatności magnetycznej.<sup>(12)</sup> Pod koniec lat 90-tych XX wieku systematyczne badania magnetyczne prowadzone na próbkach uzyskanych przy pomocy różnych technik syntezy doprowadziły do konkluzji, że własności tych związków są zdeterminowane przez współzawodnictwo oddziaływań wymiennych ferromagnetycznych (głównie  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$  i  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Mn}^{4+}$ ) oraz anty-ferromagnetycznych (głównie  $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Co}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Co}^{2+}$ ), których wypadkowa silnie zależy od stopnia uporządkowania strukturalnego jonów manganu i kobaltu oraz stechiometrii tlenowej uzyskanych materiałów.<sup>(10)</sup>

W pracy [1] podjęto próbę określenia ewolucji w konfiguracji elektronowej obu jonów metali przejściowych w serii związków  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $x=0\div 1$ ), uzyskanych przy pomocy reakcji syntezy w fazie stałej, oraz skorelowania jej z makroskopowymi własnościami magnetycznymi. Zaobserwowano systematyczną ewolucję stanu ładunkowego obu jonów,  $\text{Mn}^{3+}\rightarrow\text{Mn}^{4+}$  i  $\text{Co}^{2+}\rightarrow\text{Co}^{3+}$  dla  $x=0\rightarrow 1$ , przy czym wypadkowy stopień utlenienia  $3+$  był zachowany dla całej podsiatki metali przejściowych. Uzyskane wyniki potwierdziły model separacji fazowej, w którym zakłada się że związki te składają się z dwóch podsystemów o mieszanej walencyjności, a mianowicie  $\text{Co}^{2+}+\text{Co}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{3+}+\text{Mn}^{4+}$ . Porównując uzyskane konfiguracje jonowe z wynikami badań podatności magnetycznej dla związku  $\text{LaMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  stwierdzono, iż wszystkie jony metali przejściowych występują w temperaturze pokojowej w konfiguracjach wysokospinowych. Dotyczy to również jonów  $\text{Co}^{3+}$ . Sprawdzenie tego nieoczekiwanego wyniku przy pomocy innej techniki badawczej było głównym celem eksperymentów, których wyniki są opisane w artykule [3]. Zastosowano technikę XES, która umożliwia bezpośrednie próbkowanie stanu spinowego jonów wybranych metali przejściowych poprzez analizę kształtu i położenia energetycznego linii emisyjnych  $K\beta_{1,3}$  i  $K\beta'$ . Parametry te są silnie zależne od struktury multipletowej poziomów  $3p$

<sup>10</sup> I.O. Troyanchuk et al., *Magnetic and magnetotransport properties of Co-doped manganites with perovskite structure*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **210**, 63 (2000), [DOI:10.1016/S0304-8853\(99\)00620-4](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00620-4).

<sup>11</sup> J. B. Goodenough et al., *Relationship Between Crystal Symmetry and Magnetic Properties of Ionic Compounds Containing  $\text{Mn}^{3+}$* , Physical Review **124**, 373 (1961), [DOI:10.1103/PhysRev.124.373](https://doi.org/10.1103/PhysRev.124.373).

<sup>12</sup> G. Blasse, *Ferromagnetic interactions in non-metallic perovskites*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **26**, 1969 (1965), [DOI:10.1016/0022-3697\(65\)90231-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(65)90231-3).

modyfikowanej przez wewnątrzatomowe oddziaływanie wymienne  $3p-3d$ .<sup>(13)</sup> Pomiary przeprowadzone na tych samych próbkach ujawniły systematyczną, nieliniową ewolucję średniego spinu<sup>(14)</sup>,  $\langle S \rangle$ , obu jonów metali przejściowych w temperaturze pokojowej,  $\langle S_{Mn} \rangle = 2 \rightarrow 3/2$  oraz  $\langle S_{Co} \rangle = 3/2 \rightarrow 1/2$  dla  $x=0 \rightarrow 1$ . Porównanie powyższej zależności ze spinem wyznaczonym pośrednio za pomocą parametru średniej walencyjności, otrzymanym z analizy widm XANES, ujawniło że jony  $Co^{3+}$  są w tych związkach w konfiguracji niskospinowej dla  $x < 0,6$ . Dla wyższych zawartości kobaltu obserwuje się zmianę struktury związku i podwyższenie lokalnej symetrii jonów metali przejściowych, co koreluje z obserwacją podwyższonego efektywnego spinu jonu  $Co^{3+}$ . Uzyskane wyniki pozwalają jakościowo wyjaśnić różnice w wartości wypadkowego namagnesowania związków o tej samej stechiometrii otrzymanych przy pomocy różnych technik syntezy – w zależności od mikrostruktury obserwuje się różny stopień wypadkowej zawartości jonów o różnej konfiguracji ładunkowej a zatem i spinowej. Nowatorstwo zastosowanej techniki analizy zostało docenione przez ekspertów zaproszeniem do opublikowania raportu z tych badań w *ESRF Highlights 2007*.<sup>(15)</sup>

Przeprowadzony niedawno eksperyment, w którym w analogiczny sposób badałem własności ładunkowe i spinowe próbek o parametrze stechiometrii  $x \sim 0,5$ , przygotowanych przy użyciu syntezy zol-żel, ujawnił silną preferencję do tworzenia fazy o wysokim uporządkowaniu naprzemiennie występujących jonów  $Mn^{4+}$  i  $Co^{2+}$  w konfiguracji wysokospinowej i strukturze tzw. podwójnego perowskitu, potwierdzając hipotezę o silnym wpływie uporządkowania jonów na poziomie mikroskopowym na makroskopowe własności magnetyczne materiałów zawierających wiele jonów magnetycznych.

Wspomnianą wcześniej strukturę podwójnego perowskitu,  $A_2BB'O_6$  (gdzie  $A$  jest metalem alkalicznym, natomiast  $B$  i  $B'$  są metalami przejściowymi), najłatwiej zaobserwować w związkach, w których  $B$  i  $B'$  mają znacząco różne promienie jonowe. Taka sytuacja zachodzi w przypadku związków  $A_2FeReO_6$  (gdzie  $A=Ba, Sr, Ca$ ), które charakteryzują się temperaturą porządkowania magnetycznego znacznie wyższą od temperatury pokojowej oraz strukturą elektronową typu półmetal, tzn. tylko elektrony z pasma mniejszościowego wykazują niezerową gęstość stanów na poziomie Fermiego.<sup>(16)</sup> Związki te byłyby idealnymi kandydatami do zastosowań w urządzeniach elektroniki spinowej gdyby nie charakteryzowały się wysokim polem koercji, rzędu  $10^4$  Oe. Przypuszczano, że wysokie pole koercji jest skutkiem silnej anizotropii magnetokrystalicznej wynikającej z anizotropii niewygaszonego momentu orbitalnego renu, który poprzez sprzężenie spin-orbita oraz sprzężenie magnetyczne typu podwójnej wymiany między jonami Re i Fe determinuje własności makroskopowe tych związków. W artykule [2] przedstawione są wyniki eksperymentów przeprowadzonych techniką XMCD w celu wyznaczenia momentu orbitalnego i spinowego renu oraz ich ewolucji w funkcji siły sprzężenia wymiennego Fe-Re determinowanej przez kąt wiązania Fe-O-Re (lub średni promień jonów w podsięci  $A$ ). Zaobserwowaliśmy nietypowy kształt widm XMCD (słaby, oscylujący sygnał na krawędzi  $L_3$  oraz silny ujemny sygnał na krawędzi  $L_2$ ), które poddaliśmy analizie przy użyciu reguły sum<sup>(6,7)</sup>. W wyniku uzyskaliśmy potwierdzenie hipotezy o niewygaszonym momencie orbitalnym renu pomimo oktaedrycznej symetrii pola krystalicznego, którego wypadkowy zwrot jest przeciwny do około trzykrotnie silniejszego momentu spinowego. Wypadkowy moment magnetyczny renu, który jest zorientowany przeciwnie do momentu żelaza, został oszacowany na  $m_{Re} \sim 0,75 \mu_B/f.u.$  Wartość ta nie zmienia się istotnie dla całej badanej serii

<sup>13</sup> F. de Groot, A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids*, (CRC Press, Boca Raton, 2008), ISBN:9781420008425.

<sup>14</sup> Jest to wartość uśredniona, niezależna od rzutu spinów, po wszystkich jonach danego pierwiastka w badanym obszarze próbki.

<sup>15</sup> M. Sikora et al., *Evolution of charge and spin state of transition metals in the  $LaMn_{1-x}Co_xO_3$  perovskite series*, *ESRF Highlights 2007*, 20 (ESRF, Grenoble, 2008).

<sup>16</sup> D. Serrate, J. M. De Teresa, M. R. Ibarra, *Double perovskites with ferromagnetism above room temperature*, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 023201 (2007), DOI:10.1088/0953-8984/19/2/023201.



związków, natomiast wartość momentu orbitalnego silnie wzrasta dla próbek o obniżonej symetrii lokalnego otoczenia (kąta wiązania Fe-O-Re znacznie odbiegającego od 180 stopni) a wartość efektywnego momentu spinowego renu koreluje liniowo z temperaturą Curie, co sugeruje że moment ten ma istotne znaczenie dla mechanizmów odpowiadających za wysoką temperaturę porządkowania magnetycznego tych związków.

Wkrótce po opublikowaniu artykułu [2] w serii związków  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeReO}_6$  zaobserwowano znaczący efekt magnetooporu, który nie wykazywał nasycenia nawet w polu magnetycznym  $\sim 45$  Tesla. Zjawisko to przypisano współzawodnictwu dwóch faz o różnym stopniu przewodnictwa elektrycznego.<sup>(17)</sup> W niskich temperaturach i polu magnetycznym przeważa faza „izolująca”, natomiast silne pole magnetyczne faworyzuje fazę „metaliczną” o wyższym stopniu uporządkowania magnetycznego co powoduje zwiększenie jej udziału przestrzennego w objętości materiału. Chcąc potwierdzić proponowany model podjęliśmy się wykonania pionierskiego eksperymentu XMCD z wykorzystaniem impulsowej techniki generowania pola magnetycznego.<sup>(18,19)</sup> Badania przeprowadzone na próbce  $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$  w polu magnetycznym do 30 Tesla, w zakresie temperatur  $10\div 250$  K, potwierdziły istnienie indukowanego polem magnetycznym „przejścia fazowego”, które zostało scharakteryzowane poprzez obserwację wartości stosunku momentu orbitalnego renu do momentu spinowego. Porównanie ewolucji wypadkowego momentu magnetycznego renu w funkcji temperatury i pola do podobnych zależności dla namagnesowania objętościowego,<sup>(20)</sup> ujawniło że wkład momentu magnetycznego Re do wypadkowego namagnesowania jest znacząco wyższy w fazie „izolującej”. Potwierdza to, że przejście metal-izolator w tych związkach jest stowarzyszone ze zmianą efektywnego obsadzenia orbitali Re  $5d(t_{2g})$ . Był to pierwszy opisany w literaturze eksperyment XMCD w polach impulsowych. Jego wyniki zostały przedstawione w raporcie do *ESRF Highlights 2009*.<sup>(21)</sup> Doświadczenia zebrane w czasie przygotowań i prowadzenia tych eksperymentów zaowocowały stworzeniem w ramach programu rozbudowy laboratorium ESRF nowej linii na stacji badawczej ID24, która jest dedykowana do eksperymentów spektroskopowych w warunkach ekstremalnych, między innymi w silnych impulsowych polach magnetycznych.<sup>(22)</sup>

Warunkiem koniecznym dla poprawnej ilościowej interpretacji widm XMCD z zastosowaniem reguły sum jest wyznaczenie efektywnego obsadzenia pasm (orbitali) walencyjnych badanych pierwiastków. Zazwyczaj stosuje się w tym przypadku wartości parametru uzyskiwane poprzez całkowanie obsadzonych stanów elektronowych otrzymanych z obliczeń struktury elektronowej, co prowadzi do zadowalającej zgodności momentów magnetycznych wyznaczonych eksperymentalnie i przewidywanych teoretycznie w związkach międzymetalicznych i tlenkach metali przejściowych  $3d$ . Dla cięższych pierwiastków magnetycznych zgodność jest zdecydowanie gorsza. W przypadku podwójnych perowskitów wyniki obliczeń numerycznych przewidują poprawny rozkład gęstości elektronowej między poszczególnymi stanami orbitalnymi, jednak całkowite obsadzenie pasma walencyjnego renu ( $n_{5d}\sim 4,5$ )<sup>(23)</sup> jest co najmniej dwukrotnie wyższe od przewidywanego przez fenomenologiczne modele oddziaływań wymiennych typu podwójnej

<sup>17</sup> D. Serrate et al., *Colossal magnetoresistance in  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeReO}_6$  double perovskites due to field-induced phase coexistence*, Phys. Rev. B **75**, 165109 (2007), DOI:10.1103/PhysRevB.75.165109.

<sup>18</sup> O. Mathon et al., *XAS and XMCD under high magnetic field and low temperature on the energy-dispersive beamline of the ESRF*, J Synchrotron Rad. **14**, 409 (2007), DOI:10.1107/S0909049507030099.

<sup>19</sup> P. J. E. M. van der Linden et al., *Miniature pulsed magnet system for synchrotron x-ray measurements*, Rev. Sci. Instrum. **79**, 075104 (2008), DOI:10.1063/1.2949873.

<sup>20</sup> J. M. Michalik et al., *Temperature dependence of magnetization under high fields in Re-based double perovskites*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 506206 (2007), DOI:10.1088/0953-8984/19/50/506206.

<sup>21</sup> M. Sikora et al., *Field-induced magnetostructural phase transition in  $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$  studied via XMCD under 30T pulsed magnetic field*, ESRF Highlights 2009, 77 (ESRF, Grenoble, 2010).

<sup>22</sup> UPBL11 Conceptual Design Report, UPBL11: Time resolved and extreme conditions X-ray absorption spectroscopy, (ESRF, Grenoble, 2009), [www.esrf.eu/UPBL11](http://www.esrf.eu/UPBL11).

<sup>23</sup> H. Wu, *Electronic structure study of double perovskites  $\text{A}_2\text{FeReO}_6$  ( $\text{A}=\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca}$ ) and  $\text{Sr}_2\text{MMoO}_6$  ( $\text{M}=\text{Cr},\text{Mn},\text{Fe},\text{Co}$ ) by LSDA and LSDA+U*, Phys. Rev. B **64**, 125126 (2001), DOI:10.1103/PhysRevB.64.125126.

wymiany ( $n_{5d} \sim 1 \div 2$ ). Również wartości momentu magnetycznego jonów renu, uzyskiwane z widm XMCD z zastosowaniem tej wartości w analizie regułą sum, są blisko dwukrotnie niższe od wyników badań przy pomocy dyfrakcji neutronów<sup>(24)</sup> i magnetycznego rezonansu jądrowego<sup>(25)</sup> oraz wyznaczonych w tych samych obliczeniach teoretycznych.

Wśród możliwych przyczyn opisanej wyżej niezgodności najbardziej prawdopodobne wydają się „niepełne” próbkowanie zdelokalizowanych orbitali  $5d$  w procesie absorpcji rezonansowej na krawędziach  $L_{2,3}$  lub nieodpowiedni dobór parametrów obliczeń teoretycznych. Chcąc określić, która przyczyna jest bardziej prawdopodobna, zaproponowałem podjęcie badań omówionych w artykule [6]. Ich ideą było zastosowanie techniki pozwalającej na równoczesne zbadanie stanów obsadzonych i nieobsadzonych orbitali  $5d$  przy pomocy technik spektroskopii rentgenowskiej w związkach o dobrze określonej strukturze elektronowej. W tym celu zbadaliśmy widma emisji rentgenowskiej z pasma walencyjnego wzbudzone rezonansowo na krawędziach  $L_{2,3}$  ( $2p$  RXES) w prostych tlenkach renu i wolframu. Do widm eksperymentalnych dopasowane zostały rezultaty obliczeń teoretycznych, których parametry były modyfikowane w celu uzyskania najlepszej możliwej zgodności. Uzyskano wartości obsadzenia pasm  $5d$ , które odbiegały od przewidywań modelu jonowego, niemniej były znacznie niższe od wartości teoretycznych wyznaczonych w oparciu o domyślne parametry wejściowe. Pod koniec roku 2010 wykonałem pomiary widm  $2p$  RXES podwójnych perowskitów  $A_2\text{FeReO}_6$ . Ich analiza jakościowa, poprzez porównanie z widmami referencyjnymi, sugeruje że obsadzenie renu w podwójnych perowskitach „widziane” przez techniki absorpcji rentgenowskiej na krawędziach  $L_{2,3}$  jest rzędu  $n_{5d} \sim 2 \div 3$ . Obecnie prowadzone są obliczenia teoretyczne, których celem jest interpretacja ilościowa tych widm. Technika  $2p$  RXES umożliwia badanie struktury elektronowej w pobliżu poziomu Fermiego w związkach o silnie zdelokalizowanych stanach orbitalnych i znaczącym oddziaływaniu spinowo-orbitalnym. Może być istotnym uzupełnieniem lub alternatywą dla spektroskopii fotoelektronów, oferując możliwość sondowania stanów o określonej symetrii oraz znacznie większą głębokość próbkowania.

Moment magnetyczny renu w podwójnych perowskitach można również wyznaczyć pośrednio, określając wartość wypadkowego momentu magnetyczny jonów żelaza i odejmując go od wartości namagnesowania objętościowego. Niestety, tego typu próby nie doprowadziły do jednoznacznych rezultatów<sup>(26)</sup> ze względu na niewielką głębokość próbkowania ( $\sim 20 \text{ \AA}$ ) widm XMCD na krawędziach  $L_{2,3}$  żelaza<sup>(27)</sup> w porównaniu do typowych wielkości ziaren. Stąd niemożliwe jest bezpośrednie porównanie tych wyników z rezultatami badań objętościowych. Znacznie większą głębokość próbkowania uzyskuje się na krawędzi  $K$ , jednak obserwowany w tym zakresie energii efekt XMCD jest o  $2 \div 3$  rzędy wielkości słabszy a widma zawierają jedynie informację o momencie orbitalnym.<sup>(28)</sup>

W poszukiwaniu czulej metody badania momentów magnetycznych metali przejściowych  $3d$  zaproponowałem wykonanie pomiarów dichroizmu widm  $1s2p$  RIXS, w których stan końcowy procesu dwu-fotonowego wzbudzonego w zakresie pre-pików krawędzi  $K$  (wzbudzenia kwadrupolowe) jest identyczny ze stanem końcowym widm

<sup>24</sup> K. Oikawa et al., *Structural Distortion on Metal–Insulator Transition in Ordered Double Perovskite  $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$* , J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 1411 (2003), DOI:10.1143/JPSJ.72.1411.

<sup>25</sup> Cz. Kapusta et al., *NMR study of  $\text{A}_2\text{FeMO}_6$  ( $\text{A}=\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba}$ ,  $\text{M}=\text{Mo},\text{Re}$ ) double perovskites*, J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, E1619–E1621 (2004), DOI:10.1016/j.jmmm.2003.12.475.

<sup>26</sup> C. Azimonte et al., *Investigation of the local Fe magnetic moments at the grain boundaries of the  $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$  double perovskite*, J. Appl. Phys. **101**, 09H115 (2007), DOI:10.1063/1.2714317.

<sup>27</sup> Głębokość wnikania miękkiego promieniowania rentgenowskiego jest w tym zakresie energii ( $E_\gamma \sim 700 \text{ eV}$ ) rzędu  $0,5 \mu\text{m}$ . Jednak detekcja fluorescencyjna skutkuje w tym przypadku znaczną dystorsją mierzonych widm (patrz: F. M. F. de Groot et al., *Distortions of X-ray absorption spectra measured with fluorescence yield*, Physica B **208-209**, 84 (1995), DOI:10.1016/0921-4526(94)00638-C). Dlatego pomiary materiałów litych na krawędziach  $L_{2,3}$  metali przejściowych  $3d$  wykonuje się zwykle przy użyciu detekcji całkowitego upływu elektronów (*ang. total electron yield*, TEY).

<sup>28</sup> G. Y. Guo, *What does the K-edge x-ray magnetic circular dichroism spectrum tell us?*, J. Physics: Cond. Mat. **8**, L747 (1996), DOI:10.1088/0953-8984/8/49/005.

absorpcji na krawędziach  $L_{2,3}$ .<sup>(29)</sup> Testowe obliczenia teoretyczne wykonane dla jonu o konfiguracji  $3d^5$  w oktaedrycznym polu krystalicznym sugerowały że efekt XMCD może sięgnąć przewyższając 20%. Pionierski eksperyment wykonany w lipcu 2009 roku jakościowo potwierdził przewidywania teoretyczne. Pomiar wykonany w temperaturze pokojowej na polikrystalicznej próbce magnetytu ujawnił efekt XMCD w pobliżu krawędzi  $K$  żelaza, którego amplituda jest zbliżona do wartości obserwowanych w widmach na krawędzi  $L_3$  ( $\sim 15\%$ ). Wyniki tego eksperymentu, uzupełnione o interpretację teoretyczną w oparciu o formalizm multipletów atomowych, są szczegółowo opisane w artykule [5]. Poza uzyskanymi wynikami oraz metodologią techniki  $1s2p$  RIXS-MCD i przyczynami jej niezwykle czułości, w pracy tej dyskutowane są również możliwe zastosowania tego typu „dwuwymiarowej” spektroskopii. Do najważniejszych należy możliwość niezależnego próbkowania namagnesowania nie tylko określonego pierwiastka w próbce, ale również jego podsięci o różnym polu krystalicznym lub stopniu utlenienia. Technika ta powinna znaleźć szerokie zastosowanie w pomiarach własności magnetycznych w wysokich ciśnieniach, dostarczając nie tylko informacje o spinie, który jest zazwyczaj znany dzięki technice  $K\beta$  XES,<sup>(30)</sup> ale również o sprzężeniach magnetycznych i kierunku wypadkowego namagnesowania. Nowe możliwości, jakie „otwiera” przed badaczami technika  $1s2p$  RIXS-MCD zostały docenione przez ekspertów zaproszeniem do opublikowania raportu w *ESRF Highlights 2010*<sup>(31)</sup> oraz w sekcji *Spotlight on Science* witryny internetowej laboratorium ESRF.<sup>(32)</sup>

Stosowana do pomiaru widm RIXS-MCD technika detekcji emisji rentgenowskiej wykorzystująca analizatory monokrystaliczne wyróżnia się bardzo niskim tłem pochodzącym od pozostałych linii charakterystycznych i promieniowania rozproszonego,<sup>(33)</sup> dzięki czemu możliwe staje się badanie uporządkowania magnetycznych domieszek i głębokich warstw. Artykuł [7] przedstawia wyniki wstępnych badań, których celem było sprawdzenie czułości tej techniki w odniesieniu do układów cienkowarstwowych. Przedstawia widma  $1s2p$  RIXS-MCD i krzywe magnetyzacji żelaza w podsięci tetraedrycznej dla cienkich warstw magnetytu przykrytych warstwami złota i/lub platyny oraz spolaryzowanych dodatkową warstwą metalicznego kobaltu. Uzyskane wyniki pokazują, że technika ta może być zastosowana do analizy ilościowej namagnesowania określonego pierwiastka i jego podsięci krystalicznej. Możliwa jest separacja sygnału magnetycznego od cienkich warstw metalicznych i tlenkowych tego samego pierwiastka, co powinno umożliwić kompleksowe badania własności magnetycznych złożonych układów wielowarstwowych, np. w urządzeniach elektroniki spinowej.

Poza wymienionymi w autoreferacie zastosowaniami promieniowania rentgenowskiego do badania własności magnetycznych złożonych tlenków i układów wielowarstwowych, sądzę, że moje badania przyczynią się również do ogólnego rozwoju i popularyzacji technik wysokorozdzielczej spektroskopii emisji rentgenowskiej, a także pogłębienia wiedzy na temat mechanizmów oddziaływań wymiennych oraz ich współzawodnictwa. Mam nadzieję, że doświadczenie zdobyte w czasie realizacji tych badań będzie również wykorzystane w konstrukcji stacji badawczych dla polskiego synchrotronu i prowadzonych przy ich pomocy eksperymentów.

<sup>29</sup> W. A. Caliebe et al., *1s2p resonant inelastic x-ray scattering in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Phys. Rev. B **58**, 13452 (1998), [DOI:10.1103/PhysRevB.58.13452](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.13452).

<sup>30</sup> J. Badro et al., *Electronic Transitions in Perovskite: Possible Nonconvecting Layers in the Lower Mantle*, Science **305**, 383 (2004), [DOI:10.1126/science.1098840](https://doi.org/10.1126/science.1098840).

<sup>31</sup> M. Sikora et al., *Strong K-edge magnetic circular dichroism in 1s2p RIXS*, *ESRF Highlights 2010*, 18 (ESRF, Grenoble, 2011).

<sup>32</sup> *Strong K-edge magnetic circular dichroism observed in photon-in/photon-out spectroscopy*, *ESRF Spotlight on Science 118*, (ESRF, Grenoble, 2010).

<sup>33</sup> Stosunek sygnału użytecznego do tła jest określony przez intensywność pików o wybranym indeksie w widmie dyfrakcyjnym. Dodatkowo czułość tej techniki może być zwiększona dzięki odpowiedniemu doborowi geometrii pomiaru (patrz np.: J. Szlachetko et al., *Application of the high-resolution grazing-emission x-ray fluorescence method for impurities control in semiconductor nanotechnology*, J. Appl. Phys. **105**, 086101 (2009), [DOI:10.1063/1.3086658](https://doi.org/10.1063/1.3086658)).

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych.

Mój pierwszy kontakt z badaniami naukowymi na wysokim poziomie miał miejsce w roku 1997, gdy w ramach indywidualnego toku studiów zostałem zaproszony do udziału w badaniach grupy naukowej Profesora Czesława Kapusty w pracowni magnetycznego rezonansu jądrowego AGH. Przez kolejnych sześć lat uczestniczyłem w badaniach twardych materiałów magnetycznych typu  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$  oraz tlenków manganu wykazujących efekt kolosalnego magnetooporu (CMR) i związanej z nim segregacji fazowej, co zaowocowało kilkunastoma publikacjami, między innymi w *Physical Review Letters*, *Journal of the American Chemical Society* i *Physical Review B*.

Również w roku 1997 w laboratorium Hasylab/DESY w Hamburgu po raz pierwszy wziąłem udział w eksperymencie synchrotronowym prowadzonym we współpracy z grupą Profesor Giseli Schütz z Uniwersytetu w Würzburgu, w czasie którego poznałem techniki XANES i XMCD. Od tamtej pory swoją główną aktywność naukową skierowałem w kierunku technik spektroskopii rentgenowskiej. Zarówno moja praca magisterska (obroniona w roku 1999) jak i praca doktorska (obroniona w roku 2002) poświęcone były problemowi magnetycznej segregacji fazowej w wykazujących efekt CMR związkach typu  $\text{La}_{2/3-y}\text{RE}_y\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ .

W 1999 roku, przed rozpoczęciem studiów doktoranckich brałem udział w *DESY Summer Students Program* uczestnicząc w pracach grupy dr Jacka Krzywińskiego z IF PAN przygotowującej stację eksperymentalną przy laserze na swobodnych elektronach *Tesla Test Facility*. Po zakończeniu praktyki wakacyjnej zostałem zaproszony do kontynuowania współpracy, w ramach której w latach 2000-2001 prowadziłem symulacje komputerowe procesu ablacji oraz zaprojektowałem i wykonałem elementy oprogramowania sterującego eksperymentem i akwizycją danych pomiarowych. Prace te zaowocowały publikacjami w materiałach konferencyjnych i artykułem w *Review of Scientific Instruments*.

Po obronie doktoratu, w latach 2002-2005, uczestniczyłem w pracach naukowej sieci szkoleniowej *SCOOTMO* w ramach 5-tego Programu Ramowego UE. Początkowo byłem odpowiedzialny za projekty synchrotronowe i szkoleniem w tym zakresie przebywających w Krakowie stażystów. Uczestniczyłem również w badaniach prowadzonych techniką magnetycznego rezonansu jądrowego. Następnie, w roku 2004, wyjechałem na roczny staż podoktorski w Aragońskim Instytucie Nauk Materiałowych (ICMA-CSIC) w Saragossie, gdzie w grupie Prof. Ricardo Ibarry prowadziłem badania własności strukturalnych i magnetycznych monokryształów wanadu  $\text{YVO}_3$  i  $\text{HoVO}_3$  oraz poznałem tajniki pomiarów własności fizycznych w wysokich impulsowych polach magnetycznych.

Od marca 2005 roku do końca roku 2008 byłem zatrudniony jako pracownik naukowy w grupie dr Pietera Glatzela (eksperyment ID26) w Europejskim Laboratorium Promieniowania Synchrotronowego (ESRF) w Grenoble. Moja główna aktywność koncentrowała się na rozwoju nowych technik badawczych wykorzystujących metody wysokorozdzielczej spektroskopii rentgenowskiej oraz ich zastosowaniu w badaniach:

- uporządkowania lokalnego i przejść fazowych w materiałach magnetycznych,
- mikrostruktury w materiałach konstrukcyjnych dla technologii termojądrowych,
- struktury lokalnej oraz oddziaływań magnetycznych w magnetykach molekularnych,
- mikrostruktury oraz rozkładu ładunku w związkach metalo-organicznych,
- procesów elektrochemicznych i katalitycznych,
- mikrostruktury minerałów,
- morfologii cienkich warstw i nanocząstek magnetycznych.

Tematykę tę kontynuuję do chwili obecnej współpracując z naukowcami z Polski, Francji, Niemiec, Hiszpanii, Czech, Wielkiej Brytanii, Holandii, Rosji, Białorusi, Austrii, Szwajcarii i USA. Wynikiem tych eksperymentów są artykuły opublikowane między innymi w *Physical Review Letters*, *Physical Review B*, *Journal of Physical Chemistry B i C*, *Electrochimica Acta*,



*Nanotechnology, Catalysis Today, Journal of Analytical Atomic Spectrometry* oraz *Journal of Synchrotron Radiation*.

Jestem współautorem 64 publikacji indeksowanych w bazie *Web of Science*, cytowanych dotychczas 440 razy. Ich sumaryczny *impact factor* wynosi ok. 154, zaś indeks Hirscha jest równy 12.<sup>(34)</sup>

Kierowałem czternastoma zrealizowanymi projektami badawczymi w laboratoriach synchrotronowych (po jednym projekcie w BESSY II w Berlinie i Elettra w Trieście oraz cztery projekty oficjalne i osiem typu *in-house* w laboratorium ESRF w Grenoble). Ponadto byłem wykonawcą i wnioskodawcą pomocniczym kolejnych piętnastu projektów (w laboratoriach BESSY II, Elettra, ESRF, Hasylab/DESY i SLS/PSI w Villigen) oraz projektu badawczego w laboratorium magnetycznych pól impulsowych (LNCMP) w Tuluzie.

Byłem uczestnikiem/wykonawcą w trzech grantach europejskich: *PHIL (Polarised  $^3\text{He}$  for Imaging of Lungs)*, 5FP (2000-2004); *RTN SCOOTMO (Spin Charge and Orbital Ordering in Transition Metal Oxides)*, 5FP (2002-2005); *MUNDIS (Competitive contact-less position sensor based on magnetoresistive nano-contacts)*, 6FP (2005-2008).

Obecnie jestem kierownikiem grantu habilitacyjnego MNiSW, N202 071539 oraz koordynatorem w granie POIG.02.01.00-12-001/09-00 (*Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii*). W latach 2002-2005 byłem wykonawcą grantu KBN, 2 P03B 082 23.

W roku 2009 zostałem laureatem 9-tej edycji stypendium POLITYKI *Zostańcie z nami* w kategorii fizyka, a rok później otrzymałem stypendium MNiSW dla wybitnych młodych naukowców.

Wyniki prowadzonych przeze mnie badań zaprezentowałem w formie referatu podczas 18 konferencji i warsztatów naukowych. Wygłosiłem również pięć wykładów zaproszonych:

- *Field induced phase transition in  $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$  double perovskite: an XMCD study in 30T pulsed magnetic field*, EDXAS Workshop, Grenoble, luty 2009,
- *Badania magnetyzmu metodami XMCD i XES*, VIII KSUPS, Podlesice, wrzesień 2009,
- *Magnetic circular dichroism in resonant inelastic X-ray scattering and under high pulsed magnetic field*, XFEL Workshop, Budapeszt, grudzień 2009,
- *Spin and orbital magnetic moments in magnetic double perovskites probed by X-ray magnetic circular dichroism under high magnetic fields*, CIMTEC 2010, Montecatini, czerwiec 2010,
- *Strong K-edge magnetic circular dichroism in 1s2p RIXS*, ESRF Users Meeting 2011, Grenoble, luty 2011.

Obecnie kontynuuję badania własności magnetycznych złożonych tlenków metali przejściowych (głównie w postaci nanocząstek typu core/shell i kompozytów multiferroicznych) oraz prowadzę eksperymenty testujące możliwości zastosowania techniki 1s2p RIXS-MCD w nowych klasach materiałów. Ponadto współpracuję aktywnie w badaniach własności magnetycznych adatomów na powierzchni izolatorów topologicznych oraz struktury elektronowej w pobliżu pasma walencyjnego i jej ewolucji w związkach fotokatalitycznych na bazie  $\text{TiO}_2$  i  $\text{WO}_x$ .

Marcin Sikora

<sup>34</sup> Zastosowano wartość indeksu zgodną z rokiem publikacji każdego z artykułów, za wyjątkiem prac opublikowanych w roku 2012, dla których przyjęto wartość indeksu z *JCR Science Edition 2011*. Informacje o liczbie cytowań i indeksie Hirscha zaczerpnięto z bazy *Web of Science* w dniu 26 czerwca 2012. Aktualne informacje można uzyskać korzystając z serwisu *ResearcherID* (kod badacza: [F-9998-2010](https://orcid.org/0000-0001-9998-2010)).