

Autoreferat

1. Imię i Nazwisko, dane kontaktowe.

Hubert Fuks, fuks@zut.edu.pl, tel. 604 689 059

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

1993- magister na kierunku fizyka

Katedra Fizyki, Wydział Matematyczno- Fizyczny, Uniwersytet Szczeciński

2002- doktor nauk technicznych

Wydział Elektryczny, Politechnika Szczecińska

Tytuł rozprawy doktorskiej: „*Rola miedzi w miedziowo- tlenowych związkach ceramicznych tworzących wysokotemperaturowy stan nadprzewodzący*”

Promotor: dr hab. Marian Wabia, prof. nzw. PS

Recenzenci: prof. dr hab. Henryk Szymczak

dr hab. Wojciech Sadowski, prof. nzw. PG

doc. dr hab. inż. Ryszard Pałka

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

1993-2002: Asystent, Instytut Fizyki, Politechnika Szczecińska.

Od 2002: Adiunkt, Instytut Fizyki, Politechnika Szczecińska (od 2009 uczelnia przekształcona w Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie)

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego,

Badanie roli domieszek metali d- i f- elektronowych w wybranych prostych oraz mieszanych związkach wolframowych i molibdenowych za pomocą elektronowego rezonansu paramagnetycznego.

b) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa),

H1. 1. E. Tomaszewicz, S.M. Kaczmarek, **H. Fuks**, 2009, *New Cadmium and Rare Earth Metal Tungstates with the Scheelite Type Structure*, J. Rare Earth 27 (4), 569-573.

- H2. **H. Fuks**, S.M. Kaczmarek, G. Leniec, L. Macalik, B. Macalik, J. Hanuza, 2010, *EPR and Vibrational Studies of Some Tungstates and Molybdates Single Crystals*, Opt. Mater. 32, 1560-1567.
- H3. E. Tomaszewicz, S.M. Kaczmarek, **H. Fuks**, 2010, *New Cadmium and Rare-Earth Metal Molybdates with Scheelite- Type Structure*, Mater. Chem. Phys. 122, 595-601.
- H4. M. Guzik, E. Tomaszewicz, S.M. Kaczmarek, J. Cybińska, **H. Fuks**, 2010, *Spectroscopic Investigations of $Cd_{0.25}Gd_{0.50}WO_4:Eu^{3+}$ - A New Promising Red Phosphor*, J. Non-Cryst. Solids 356, 1902-1907.
- H5. E. Tomaszewicz, G. Dąbrowska, S.M. Kaczmarek, **H. Fuks**, 2010, *Solid State Synthesis and Characterization of New Cadmium and Rare-Earth Metal Molybdate-Tungstates $Cd_{0.25}RE_{0.5}(MoO_4)_{0.25}(WO_4)_{0.75}$ ($RE = Pr, Nd, Sm-Dy$)*, J. Non-Cryst. Solids 356, 2059-2065.
- H6. S.M. Kaczmarek, **H. Fuks**, G. Leniec, T. Skibiński, A. Jasik, E. Tomaszewicz, T. Groń, 2010, *EPR Characterization of New Cadmium, Zinc and Rare-Earth Tungstates and Molybdates*, Current Topics In Biophysics 33 (Supl. A) 103-108.
- H7. P. Urbanowicz, E. Tomaszewicz, T. Groń, H. Duda, A.W. Pacyna, T. Mydlarz, **H. Fuks**, S.M. Kaczmarek, J. Krok-Kowalski, 2011, *Superparamagnetic-like Behavior and Spin-Orbit Coupling in $(Co,Zn)Re_4W_3O_{16}$ Tungstates ($Re = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy$ and Ho)*, J. Phys. Chem. Solids 72, 891-898.
- H8. S.M. Kaczmarek, L. Macalik, **H. Fuks**, G. Leniec, T. Skibiński, J. Hanuza, 2012, *EPR and Optical Properties of $KYb(WO_4)_2$ and $KTb_{0.2}Yb_{0.8}(WO_4)_2$ Single Crystals*, Cent. Eur. J. Phys. 10 (2), 492-499.
- H9. S.M. Kaczmarek, G. Leniec, **H. Fuks**, E. Tomaszewicz, G. Dąbrowska, T. Skibiński, 2012, *EPR Properties of Some New Cadmium and Rare-Earth Molybdates, Molybdate-Tungstates and Their Solid Solutions*, J. Alloy. Compd. 520, 195-201.
- H10. **H. Fuks**, S.M. Kaczmarek, L. Macalik, J. Hanuza, 2012, *EPR Properties of $KY(WO_4)_2$ Single Crystals Weakly Doped with Er, Yb and Nd*, Opt. Mater. 34, 2086-2090.
- H11. Z. Kukula, E. Tomaszewicz, S. Mazur, T. Groń, H. Duda, S. Pawlus, S.M. Kaczmarek, **H. Fuks**, T. Mydlarz, 2012, *Dielectric and Magnetic Permittivities of Three New Ceramic Tungstates $MPr_2W_2O_{10}$ ($M = Cd, Co, Mn$)*, Philos. Mag. 92 (33), 4167-4181.
- H12. S.M. Kaczmarek, G. Leniec, T. Bodziony, **H. Fuks**, T. Skibiński, J. Hanuza, L. Macalik, 2013, *Magnetic Properties of $KGd(WO_4)_2$ Single Crystal Studied by EPR Spectroscopy*, Journal of Material Science Research 2 (3), 23-32.
- H13. E. Tomaszewicz, **H. Fuks**, J. Typek, *Synthesis, Thermal Stability and Magnetic Properties of Novel Cadmium and Praseodymium Tungstate $Cd_{0.25}Pr_{0.5}O_{0.25}WO_4$ and Its Solid Solutions*, 2013, Thermochim. Acta 568, 95-103.
- H14. E. Tomaszewicz, E. Filipek, **H. Fuks**, J. Typek, *Thermal and Magnetic Properties of New Scheelite Type $Cd_{1-3x}O_xGd_{2x}MoO_4$ Ceramic Materials*, 2014, J. Eur. Ceram. Soc. 34, 1511-1522.

c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Wykaz używanych skrótów:

AFM - antyferromagnetyzm
FM - ferromagnetyzm
EPR - elektronowy (spinowy) rezonans paramagnetyczny
RE - jon metalu grupy ziem rzadkich (La-Lu)
C-W - prawo Curie-Weissa
S - spinowa liczba magnetyczna
L - orbitalna liczba magnetyczna
I - jądrowa liczba magnetyczna
J - całkowita liczba magnetyczna
D - parametr rozszczepienia zeropolowego
 μ_B - magneton Bohra
g - czynnik rozszczepienia spektroskopowego
B - pole magnetyczne

Związki wolframowe i molibdenowe należą do grupy związków nieorganicznych znajdujących zastosowania w wielu dziedzinach nauki i techniki, w urządzeniach fotoluminescencyjnych i mikrofalowych, światłowodach, scyntylatorach czy materiałach laserowych. Wiele z własności fizycznych tych materiałów można kontrolować lub modyfikować poprzez domieszkowanie. Zwłaszcza domieszkowanie jonami metalicznymi, głównie jonami ziem rzadkich RE^{3+} , umożliwia wykorzystanie tej grupy materiałów do budowy matryc bardzo wydajnych laserów stałych. Opis domieszek metalicznych, ich lokalizacji w strukturze i wzajemnych oddziaływań staje się istotnym wyzwaniem dla uzyskania materiałów o pożądanych własnościach optycznych i elektronicznych.

Elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR) jest jedną z najczulszych metod badawczych, pozwalającą na wykrycie nawet niewielkiej ilości domieszek, jeżeli posiadają one moment magnetyczny. Metoda EPR pozwala na ujawnienie obecności danej domieszki magnetycznej, jak i ustalenie jej najbliższego otoczenia sieciowego poprzez analizę siły i symetrii pola krystalicznego, a także siły i charakteru oddziaływań magnetycznych. Powiązanie informacji wynikających z analizy metodą EPR z innymi rodzajami badań pozwala na ustalenie optymalnych warunków, w kontekście żądanych własności badanych materiałów.

W sytuacji dynamicznie rozwijających się badań nad uzyskaniem coraz wydajniejszych laserów stałych, również nasza grupa naukowa rozpoczęła w roku 2009 intensywne prace nad nowymi materiałami, skupiając się na związkach wolframowych i molibdenowych, zdając sobie sprawę z ich potencjalnych zastosowań w optoelektronice.

Do chwili obecnej udało się wytworzyć i opisać znaczną grupę związków wolframowo- molibdenowych. Część z nich, wybrana tematycznie do omawiania w niniejszym autoreferacie, może zostać podzielona na grupę związków polikrystalicznych, uzyskanych w wyniku reakcji w stanie stałym, oraz grupę monokryształów uzyskanych przez specjalnie opracowaną metodę termiczną lub metodą Czochralskiego. W każdym przypadku wyróżnikiem struktury tych materiałów jest obecność poliedrów tlenowo-wolframowych lub tlenowo-molibdenowych oraz obecność jonów ziem rzadkich RE^{3+} tworzących zazwyczaj 8-krotną koordynację tlenową o niskiej symetrii punktowej typu C_2 lub C_i . Pełne zestawienie rozważanych związków prezentuje poniższa tabela:

Związki polikrystaliczne	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Charakterystyczne poliedry
$\text{Cd}_{0.25}\text{RE}_{0.5}\square_{0.25}\text{WO}_4$ $\text{Cd}_{0.25}\text{RE}_{0.5}\text{MoO}_4$ $\text{Cd}_x\text{RE}_{2-2x}(\text{MoO}_4)_{3-2x}$ $\text{Cd}_{0.25}\text{RE}_{0.5}(\text{MoO}_4)_{0.25}(\text{WO}_4)_{0.75}$ $\text{Cd}_x\text{Gd}_{2-2x}(\text{MoO}_4)_x(\text{WO}_4)_{3-3x}$ $\text{Cd}_{0.25}\text{Gd}_{0.5}\square_{0.25}\text{WO}_4: \text{Eu}^{3+}$ $\text{Cd}_{0.25}\text{Pr}_{0.5-0.25x}\text{RE}_{0.25x}\square_{0.25}\text{WO}_4$ $\text{Cd}_{1-3x}\square_x\text{Gd}_{2x}\text{MoO}_4$	tetragonalny	I 4 ₁ /a (szelit)	poliedry REO_8 , tetraedry WO_4 lub MoO_4
$\text{ZnRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ $\text{CoRE}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$	rombowy		oktaedry REO_6 oktaedry WO_6
$\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$	rombowy		tetraedry WO_4

Monokryształy	Układ krystalograficzny	Grupa przestrzenna	Charakterystyczne poliedry
$\text{CsDy}(\text{MoO}_4)_2$	jednoskośny	P2 ₁ /c (poniżej 40 K)	tetraedry MoO_4
$\text{KCe}(\text{WO}_4)_2$	jednoskośny	P2 ₁ /c	tetraedry WO_4
$\text{KLa}_{0.995}\text{Pr}_{0.005}(\text{MoO}_4)_2$ $\text{KLa}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}(\text{MoO}_4)_2$	jednoskośny	P2/n	poliedry PrO_8 , tetraedry MoO_4
$\text{KLa}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}(\text{WO}_4)_2$	jednoskośny	C2/m	poliedry PrO_8 , oktaedry WO_6 (zbitki $\text{W}_4\text{O}_{16}^{-8}$)
$\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ $\text{K Dy}(\text{WO}_4)_2$ $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ $\text{KTb}_{0.2}\text{Yb}_{0.8}(\text{WO}_4)_2$ $\text{KY}(\text{WO}_4)_2: \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$	jednoskośny	C2/c	poliedry REO_8 , oktaedry WO_6

Jak widać z powyższego zestawienia, nie dla wszystkich związków znana jest dokładna struktura komórki elementarnej. Pewne niuanse struktury badanych materiałów zostaną opisane w dalszej części autoreferatu, a także są dostępne w cytowanych pracach źródłowych. Wspólną cechą zestawionych w tabeli związków jest to, że mają one strukturę szelitu lub taką, którą można traktować jak zdeformowany układ szelitowy, przy podobnej matrycy wolframowej lub molibdenowej.

W grupie przebadanych materiałów znaczny udział mają związki, gdzie jako domieszkowy jon metali ziem rzadkich występuje gadolin. W kontekście metody rezonansu

EPR jony Gd^{3+} stanowią wdzięczny obiekt badawczy, ponieważ mają strukturę elektronową f^7 , czyli ich orbital jest wypełniony w połowie. Jony gadolinu posiadają w stanie podstawowym zerowy moment orbitalny, $L=0$, wobec czego nie wykazują relaksacji spinowej. Oznacza to, że w przeciwieństwie do pozostałych jonów RE^{3+} sygnał rezonansowy Gd^{3+} jest widoczny aż do temperatur pokojowych. Wprowadzona domieszka gadolinowa stanowi, zatem dobry miernik struktury badanego materiału, gdzie w ramach badań metodą EPR uzyskujemy szereg istotnych informacji o lokalnej symetrii oraz sile i charakterze oddziaływań między poszczególnymi jonami. Jednocześnie jon Gd^{3+} pełni rolę istotnego czynnika modyfikującego własności optyczne w omawianych materiałach, gdzie spodziewane są promieniste przejścia elektronowe między różnymi stanami energetycznymi gadolinu.

Jednym z pierwszych badanych związków w grupie wolframowej był związek polikrystaliczny $Cd_{0.25}Gd_{0.5}\square_{0.25}WO_4$ [H1], gdzie $\square$ – wakans w strukturze kationowej. Na występowanie wakansów wskazuje mniejsza, niż wynikałoby to z obliczeń ze wzoru $Cd_{0.25}Gd_{0.5}WO_4$, zmierzona gęstość materiału. Wyniki badań metodą EPR wskazują na dominację magnetycznych oddziaływań AFM jonów Gd^{3+} . Ponadto gaussowski kształt linii sugeruje, że za oddziaływania magnetyczne między jonami odpowiada głównie oddziaływanie typu dipolowego.

Podobnie dipolowy charakter oddziaływań jonów Gd^{3+} stwierdzono dla analogicznego związku molibdenowego: $Cd_{0.25}Gd_{0.5}MoO_4$ [H3]. W badanych materiałach różnica między gęstością obliczoną i mierzoną była na tyle nieznaczna, że we wzorze sumarycznym nie zdecydowaliśmy się na jawne podanie wakansów kationowych, jakkolwiek zapewne także i tu ma miejsce statystyczne występowanie luk w sieci kationowej. Podstawowa różnica między związkami wolframowymi [H1], a molibdenowymi [H3] polega jednak na tym, że centra magnetyczne, jakimi są jony Gd^{3+} wykazują zupełnie różny charakter wzajemnego oddziaływania magnetycznego, i podczas gdy w przypadku związku wolframowego oddziaływanie było typu AFM, to w analogicznym związku molibdenowym oddziaływanie ma wyraźnie charakter ferromagnetyczny. Oznacza to, że obecność metalu przejściowego wolframu lub molibdenu wpływa na stan magnetyczny podsięci gadolinu. Zachowanie to jest nieoczekiwane, ponieważ w strukturach omawianych związków jony metali przejściowych znajdują się w stanie walencyjnym W^{6+} oraz Mo^{6+} , czyli powinny być diamagnetyczne, o stanie spinowym $S=0$.

Próbując wyjaśnić wzajemne relacje jonów wolframu, molibdenu i gadolinu logicznym krokiem była synteza związków mieszanych, wolframowo- molibdenowych. Praca [H5] zawiera m in. wyniki badań związku $Cd_{0.25}Gd_{0.5}(MoO_4)_{0.25}(WO_4)_{0.75}$. Analiza widm EPR wskazała, że między jonami Gd^{3+} dochodzi do oddziaływań magnetycznych o zmiennym charakterze, tzn. w temperaturach poniżej 140 K dominują oddziaływania typu FM, a powyżej 140 K przeważają oddziaływania AFM. To niejednoznaczne zachowanie jest w pewnym sensie zgodne z tym, co obserwowano dla związków czysto wolframowych i molibdenowych [H1, H3]. Jednocześnie w związkach mieszanych udało się wykryć obecność sześciu słabych i wąskich linii rezonansowych charakterystycznych dla struktury nadsubtelnej molibdenu $I=5/2$. Struktura ta mogła ujawnić się tylko w przypadku jonu Mo^{5+} , o spinie $S=1/2$. Potwierdzałoby to wcześniejsze podejrzenia, że w grupie metali przejściowych dochodzi do częściowej redukcji jonów metali przejściowych do stanu pięciowartościowego, zapewne wymuszone obecnością wakansów kationowych.

Do lepszego zrozumienia, dlaczego oddziaływanie podsięci gadolinowej w grupie materiałów wolframowych jest typu AFM, a w molibdenowych typu FM posłużyły wyniki badań innych, lecz w pewnym sensie analogicznych związków o strukturze typu szelitu. W pracy [H2] porównywano m in. kryształy $KLa_{0.995}Pr_{0.005}(MoO_4)_2$ oraz $KLa_{0.25}Pr_{0.75}(MoO_4)_2$ i nie stwierdzono praktycznie żadnych różnic w obrazie widm rezonansowych EPR, mimo drastycznej zmiany koncentracji jonów Pr^{3+} . Oznaczało to, że w tym przypadku obserwowany

sygnał pochodzi głównie od metali przejściowych o zredukowanej walencyjności. Porównanie z kolei sygnału EPR kryształu molibdenowego $\text{KLa}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}(\text{MoO}_4)_2$ z widmem analogicznego kryształu wolframowego $\text{KLa}_{0.25}\text{Pr}_{0.75}(\text{WO}_4)_2$ również nie pozwoliło dostrzec żadnych istotnych różnic. Wszystko to prowadzi do wniosku, że w badanych kryształach odpowiedzialnymi za sygnał rezonansowy są te same jony pięciowartościowe, a mianowicie Mo^{5+} , a nie W^{5+} . Obecność molibdenu w związkach wolframowych, pozornie zaskakująca, wynikać może ze śladowego zanieczyszczenia molibdenem już na etapie materiałów wyjściowych, gdzie deklarowana czystość bazowych tlenków wynosiła 99.9 %.

W związkach molibdenowych, zatem, ilość zredukowanych jonów Mo^{5+} jest relatywnie duża, podczas gdy w związkach wolframowych jest zdecydowanie mniejsza i wynika z nieznacznego zanieczyszczenia molibdenem wyjściowego tlenku $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$. W uzyskanych próbkach zmiana oddziaływania jonów Gd^{3+} z AFM na FM powiązana może być ze zmianami koncentracji jonów Mo^{5+} . Podsić gadolinowa w strukturze szelitowej nominalnie wykazuje oddziaływania AFM, natomiast przy rosnącej koncentracji zredukowanych jonów Mo^{5+} w najbliższym otoczeniu, dochodzi do zaburzeń oddziaływań magnetycznych, w wyniku czego ustala się stan, gdzie dominującą rolę odgrywa oddziaływanie typu FM. Ta kwestia powróci jeszcze przy szczegółowym omawianiu wyników pracy [H2].

Najnowsza z naszych prac dotyczących związków molibdenowych z kadmem jest przykładem tego, jaki potencjalny zestaw struktur można stworzyć, bazując na wyjściowych tlenkach wolframowo- molibdenowych. W pracy [H14] przy odpowiedniej modyfikacji stosunku wagowego między CdMoO_4 i $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ uzyskano grupę związków o strukturze szelitu, których wzór sumaryczny można przedstawić jako: $\text{Cd}_{1-3x}\square_x\text{Gd}_{2x}\text{MoO}_4$. Na podstawie badań RTG ustalono, że wraz ze wzrostem koncentracji gadolinu uzyskujemy graniczny roztwór stały opisany wzorem $\text{Cd}_{0.25}\square_{0.25}\text{Gd}_{0.5}\text{MoO}_4$, natomiast przy dalszym wzroście składnika gadolinowego oprócz fazy granicznej pojawia się nieprzereagowana frakcja $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Jak stwierdzono na podstawie badań EPR obie fazy: $\text{Cd}_{0.25}\square_{0.25}\text{Gd}_{0.5}\text{MoO}_4$ i $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ wykazują istotne różnice w kształcie widm rezonansowych. Wyraźne rozróżnienie sygnału EPR pozwoliło obliczyć udział procentowy każdej z faz i stwierdzić liniową zależność ich relatywnej koncentracji, wraz ze zmianą zawartości gadolinu w związkach wyjściowych. Ustalono, że asymetryczny kształt linii rezonansowej związku $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ wynika z obecności centrów Gd^{3+} w dość silnym polu krystalicznym, którego symetria jest niższa niż osiowa.

Natomiast w fazie $\text{Cd}_{0.25}\square_{0.25}\text{Gd}_{0.5}\text{MoO}_4$ jony Gd^{3+} ujawniły zupełnie inne zachowania. Podobnie, jak w analogicznych strukturach omawianych w pracy [H3], jony Gd^{3+} wykazują istotne oddziaływania typu dipol-dipol, potwierdzone przez gaussowski kształt linii rezonansowej. Również charakter oddziaływania jest ferromagnetyczny, jednak w przeciwieństwie do wyników przedstawionych w pracy [H3] oddziaływania te są niezbyt silne, co może być związane z małą koncentracją zredukowanych jonów Mo^{5+} w tym związku.

Rozszerzeniem badań nad strukturą szelitową z gadolinem była synteza związków o zmiennej koncentracji gadolinu. Otrzymane roztwory stałe zostały opisane jako: $\text{Cd}_x\text{Gd}_{2-2x}(\text{MoO}_4)_{3-2x}$ [H3] oraz $\text{Cd}_x\text{Gd}_{2-2x}(\text{MoO}_4)_x(\text{WO}_4)_{3-3x}$ [H5]. Badania EPR pokazały, że w obu grupach związków strukturę subtelą jonu Gd^{3+} związaną z wartością spinową $S = 7/2$ obserwuje się jedynie przy małej koncentracji gadolinu. Zwiększanie obecności domieszki gadolinowej prowadzi do stopniowego przykrywania struktury subtelnej przez oddziaływania typu dipolowego lub wymiennego, czego efektem jest poszerzenie widma do postaci pojedynczej szerokiej linii rezonansowej.

Udało się oszacować podstawowe parametry pola krystalicznego, a w szczególności parametru rozszczepienia zeropolowego, D , który świadczy o sile i symetrii pola krystalicznego w otoczeniu jonów Gd^{3+} . Ustalono, że w omawianych związkach nie mamy do czynienia z przypadkami skrajnymi, czyli pola krystalicznego słabego ($D \ll \mu_B g S$), ani silnego ($D \gg \mu_B g S$). Umiarkowane pole krystaliczne ma symetrię osiową, czyli jony Gd^{3+} lokują się w pozycjach nie zdeformowanych poliedrów.

Pewną modyfikację badanych związków uzyskano przy częściowej zamianie gadolinu jonem Eu^{3+} [H4]. Wybór jonu Eu^{3+} był nieprzypadkowy, albowiem można się spodziewać, że domieszka niemagnetycznego europu pozwoli na lepsze zrozumienie mechanizmów w magnetycznym układzie jonów Gd^{3+} , bez jego zakłócania innymi jonami magnetycznymi. Ponadto Eu^{3+} sam w sobie stanowi ciekawy rodzaj domieszki, wykazujący interesujące własności optyczne w materiałach o strukturze szelitu.

Na podstawie wyników EPR ustalono, że niewielka domieszka europu w związku $Cd_{0.25}Gd_{0.5}\square_{0.25}WO_4$: 0.5 % Eu^{3+} pozwala utrzymać oddziaływanie AFM podsioci gadolinowej, gdzie oddziaływanie między jonami Gd^{3+} ma charakter dipolowy. Z kolei w próbce $Cd_{0.25}Gd_{0.5}\square_{0.25}WO_4$: 10 % Eu^{3+} , gdzie zawartość europu została znacząco zwiększona, układ wykazuje drastyczne zmniejszenie siły oddziaływania magnetycznego, stając się układem w przybliżeniu paramagnetycznym zawierającym izolowane centra Gd^{3+} .

Kolejnym etapem badań była synteza związków o strukturze podobnej jak w omówionych pracach [H1,3-5], lecz z innym niż gadolin jonem RE^{3+} . Praca [H9] zawiera wyniki badań próbek o strukturze typu szelitu o wzorze ogólnym: $Cd_{1-3x}RE_{2x}\square_xMoO_4$ oraz $Cd_{1-3x}RE_{2x}\square_x(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$, z różną zawartością x dla jonów $RE = Nd, Dy, Sm$. W próbkach z neodymem, dzięki temu, że sygnał EPR zawiera wąskie i wyraźne linie, udało się obliczyć wartości główne parametru spektroskopowego g , ale także inne, równie istotne w opisie hamiltonianu spinowego parametry oddziaływania nadsubtelnego, A . Składowe macierzy g i A wskazują, że centra Nd^{3+} doznają działania pola krystalicznego o osiowej lub niższej symetrii, co potwierdza ułożenie tych jonów w pozycjach poliedrycznych o liczbie koordynacyjnej 8.

Dla każdej z badanych próbek neodymowych, niezależnie od wartości x , zaobserwowano znaczący wzrost szerokości linii rezonansowej dla temperatur powyżej 15 K. To nietypowe dla izolowanych centrów magnetycznych zachowanie wskazuje na znaczący wpływ wyższych stanów energetycznych jonów Nd^{3+} , najprawdopodobniej poprzez mechanizm relaksacji spinowo-sieciowej typu Ramana i Orbacha.

Parametry pola krystalicznego nie wykazują w próbkach neodymowych istotnych zmian przy zmianie koncentracji domieszki z $2x = 0.01$ do $2x = 0.0476$, podobnie jak przy zmianie matrycy bazowej z molibdenowej do mieszanej wolframowo-molibdenowej. Niewrażliwość na zmianę matrycy wskazuje na pomijalną rolę zredukowanych jonów Mo^{5+} , przynajmniej w badanym zakresie zmian koncentracji neodymu. Potwierdza to wyliczona dla prawa Curie-Weissa wartość parametru charakterystycznego, θ_{CW} , gdzie dla jonów Nd^{3+} zmiany okazały się nieznaczne, z niewielkim oddziaływaniem typu FM. W badanych próbkach z neodymem stwierdzono jedynie znaczną zmianę siły procesów relaksacyjnych, co objawiało się istotnymi różnicami w szerokości linii rezonansowych.

W analogicznych związkach z dysprozem sygnał rezonansowy jest szeroki i jego pełna interpretacja jest utrudniona. Mimo to, udało się stwierdzić, że sygnał EPR jonów Dy^{3+} nie zachowuje się zgodnie z prawem C-W. Jedną przyczyn odstępstwa może być udział stanów wzbudzonych, dla których energia wzbudzenia znajduje się znacznie bliżej niż w przypadku Nd^{3+} . Jednakże, charakterystyczne maksimum na wykresie intensywności sygnału rezonansowego w funkcji temperatury sugeruje, że przyczyną nietypowego zachowania intensywności może być udział magnetycznych centrów parowych, co jest szczególnie zrozumiałe dla próbki dużą zawartością dysprozu, $2x = 0.5$. W tej sytuacji intensywność

sygnału rezonansowego w funkcji temperatury opisana została prawem C-W oraz dodatkowym składnikiem, czyli równaniem Bleaney- Bowersa dla centrów magnetycznych parowych. Wyniki dopasowania wskazują na niewielki udział magnetycznych centrów parowych w stosunku do centrów izolowanych, z niewielkim oddziaływaniem wiążącym pary Dy-Dy.

Trzecią grupę związków omawianych w pracy [H9] stanowiły próbki z domieszką samaru. Jony Sm^{3+} nie wykazują własności magnetycznych, co pozwala na obserwację sygnałów zredukowanych jonów Mo^{5+} . Dzięki analizie EPR udało się potwierdzić, że jony Mo^{5+} występują w wysoko symetrycznych pozycjach, wewnątrz tetraedrów MoO_4 , i zmiana matrycy strukturalnej z MoO_4 na WO_4 nie ma istotnego wpływu na magnetyczne własności domieszkowanych jonów RE^{3+} .

Ostatni omawiany przykład struktur czysto szelitowych stanowi grupa roztworów stałych o wzorze ogólnym: $\text{Cd}_{0.25}\text{Pr}_{0.5-0.25x}\text{Nd}_{0.25x}\square_{0.25}\text{WO}_4$ [H13]. Za pomocą metody EPR zidentyfikowano sygnał rezonansowy jonów Nd^{3+} . Udało się ustalić, że jony neodymu tworzą izolowane centra magnetyczne o bardzo słabych wzajemnych oddziaływaniach. Ponadto w części związków, dla których koncentracja neodymu była większa, pojawiają się oprócz centrów pojedynczych centra bardziej złożone, w postaci par Nd-Nd. Pewne zaburzenia w zależności intensywności linii w funkcji temperatury wskazują na możliwy niewielki udział bardziej złożonych formacji tzn. magnetycznych klastrów.

Wszystkie omawiane powyżej materiały, mające ostatecznie strukturę szelitu, zostały syntezowane z udziałem tlenków bazowych typu wolframitu CdWO_4 oraz szelitu CdMoO_4 . Interesującym rozszerzeniem badań związków wolframowo- molibdenowych wydawała się synteza analogicznych struktur, lecz przy udziale bazowych tlenków typu wolframitu: ZnWO_4 oraz CoWO_4 . Praca [H7] zawiera opis syntezy i wyniki badań uzyskanych związków: $\text{ZnGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ oraz $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$. Materiały te nie mają dokładnie struktury szelitowej, jednak wykazują znaczne podobieństwa do takich struktur, np. pod względem występowania charakterystycznych koordynacji tlenowych wokół kationów W i Gd. Wyniki badań EPR wskazują, że w przeciwieństwie do tego, co uzyskano w pracach [H1,H4], jony Gd^{3+} w nowych związkach wykazują wzajemne oddziaływania typu wymiennego, z niewielkim tylko udziałem oddziaływania dipol-dipol.

W związku $\text{CoGd}_4\text{W}_3\text{O}_{16}$ stwierdzono występowanie jonów Co^{2+} w wysoko spinowym stanie magnetycznym $S=3/2$. Zauważono gwałtowne zmniejszanie sygnału rezonansowego w temperaturach poniżej 23 K, co wskazuje na zmierzanie układu magnetycznego do uporządkowania AFM. Mechanizm ten może wyglądać w ten sposób, że w niskich temperaturach między izolowanymi centrami Gd^{3+} oraz Co^{2+} ulokowanymi w swoich płaszczyznach dochodzi do oddziaływań międzypłaszczyznowych, prowadzących do uporządkowania typu AFM w niskich temperaturach.

W pracy [H11] przedstawiamy z kolei wyniki badań ceramicznych związków wolframowych $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$, $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ oraz $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$. Związki te uzyskano z bazowych tlenków CdWO_4 , CoWO_4 oraz MnWO_4 . W związku $\text{CdPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ nie wykryto żadnych centrów magnetycznych dających sygnał EPR, wobec czego próbka ta stanowiła wzorzec dla pozostałych próbek. W związku $\text{CoPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ stwierdzono obecność centrów Co^{2+} , a złożoność sygnału wskazuje, że jest to sygnał wysoko spinowego kobaltu. Wzrost intensywności sygnału EPR wraz z temperaturą oraz wzrost szerokości linii wskazywały na rosnący udział wyższych stanów energetycznych kobaltu poprzez relaksację typu Ramana i Orbacha, podobnie jak stwierdzono dla materiałów badanych w pracy [H9].

W związku $\text{MnPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ zauważono interesującą ewolucję sygnału rezonansowego jonów Mn^{2+} , charakterystyczną dla lokalnej destabilizacji typu ferrimagnetycznego. Zgodnie z tym mechanizmem, w temperaturach poniżej 45 K tworzą się klastry jonów manganu, a

lorentzowski kształt linii EPR wskazuje na dominującą rolę oddziaływania wymiennego w takich klasterach.

W porównaniu do próbek polikrystalicznych, zazwyczaj więcej informacji o strukturze materiału dostarczają badania monokryształów, o ile linie rezonansowe EPR od centrów magnetycznych są wyraźne i dostatecznie wąskie. W dalszej części niniejszego opracowania przedstawione zostaną wyniki badań kryształów wolframowo-molibdenowych opisanych wzorem ogólnym: $M^+RE^{3+}(M^{6+}O_4)_2$, gdzie M^+ - metal alkaiczny (np. K, Cs), RE^{3+} - metal ziem rzadkich, M^{6+} - metal grupy przejściowej (W, Mo). Omawiane kryształy należą do jednej z intensywnie badanych grup materiałowych w ostatnich latach. Charakteryzują się one zazwyczaj komórką elementarną jednoskośną, którą można postrzegać jako zdeformowaną strukturę typu szelitowego.

Praca [H2] przedstawia wyniki badań kryształów: $CsDy(MoO_4)_2$, $KDy(WO_4)_2$, $KCe(WO_4)_2$, $KGd(WO_4)_2$ oraz zawierających dwa różne jony ziem rzadkich: $KL_{0.995}Pr_{0.005}(MoO_4)_2$, $KL_{0.25}Pr_{0.75}(MoO_4)_2$, $KL_{0.25}Pr_{0.75}(WO_4)_2$. Badania metodą EPR wykazały, że jony Dy^{3+} wykazują słabe oddziaływania AFM zarówno w kryształach $CsDy(MoO_4)_2$, jak i w $KDy(WO_4)_2$. Centra Dy^{3+} analizowano przy założeniu, że rozszczepienie stanów energetycznych spowodowane polem krystalicznym jest na tyle duże, że za stan magnetyczny jonu odpowiada jedynie najniższy poziom energetyczny o momencie efektywnym $J = 1/2$. Jednak zależność temperaturowa intensywności linii rezonansowej wykazuje pewne odstępstwa od prawa C-W w temperaturach powyżej 10 K, co wskazuje na możliwy udział nisko leżących wzbudzonych stanów dysprozu. Znaczące zmniejszenie efektywnego momentu magnetycznego świadczy o niemagnetycznym charakterze stanu wzbudzonego.

Wyraźny wzrost szerokości linii rezonansowej powyżej 18 K może być spowodowany przez przejście fazowe typu Jahn-Tellera zarówno w kryształach $CsDy(MoO_4)_2$, jak i w $KDy(WO_4)_2$, gdzie obliczone składowe macierzy g i A wskazują na znaczną anizotropię, z zachowaniem osiowej symetrii pola krystalicznego wokół jonów Dy^{3+} . W obu kryształach ujawniła się obecność zredukowanych jonów przejściowych Mo^{5+} lub W^{5+} , podobnie jak w niektórych materiałach polikrystalicznych [H5].

Ponieważ jony La^{3+} i Pr^{3+} są niemagnetyczne, badanie metodą EPR kryształów $KL_{0.995}Pr_{0.005}(MoO_4)_2$, $KL_{0.25}Pr_{0.75}(MoO_4)_2$ oraz $KL_{0.25}Pr_{0.75}(WO_4)_2$ umożliwia detekcję jonów metali przejściowych: wolframu lub molibdenu. Jak wspomniałem wcześniej, widma rezonansowe tych trzech kryształów nie wykazują istotnych różnic, co prowadzi do wniosku, że odpowiedzialnymi za sygnały rezonansowe w każdym przypadku są zredukowane jony Mo^{5+} , a nie W^{5+} . Wniosek ten, wynikający z porównania widm EPR, jest zgodny z ogólną wiedzą na temat jonów metali przejściowych, gdzie nie obserwuje się stanu walencyjnego W^{5+} w koordynacji tetraedrycznej. Założenie odwrotne, że obserwowany sygnał EPR pochodzi od jonów W^{5+} jest zatem nieprawdopodobne, ponieważ w kryształach z molibdenem, gdzie występują charakterystyczne tetraedry MoO_4 , jon wolframu na tych pozycjach nie mógłby przejść do stanu walencyjnego $5+$.

Brak zakłócenia widm metali przejściowych d -elektronowych mimo drastycznej zmiany koncentracji domieszki metalu f -elektronowego dowodzi, że jony Mo^{5+} są dobrze izolowane w tego typu strukturach i wykazują jedynie słabe oddziaływania typu AFM. Jak wiadomo, jony Pr^{3+} nie dają sygnału EPR, ponieważ są niekramersowskie, ze stanem podstawowym o spinie $S=0$, z dość odległymi energetycznie stanami wzbudzonymi. Jednak pewne słabe sygnały EPR, widoczne w niskich polach magnetycznych, wskazują na możliwy udział stanów wzbudzonych, o spinie $S=1$.

Kryształ $KCe(WO_4)_2$ ujawnił najsilniejszy sygnał rezonansowy wśród materiałów opisanych w pracy [H2]. Jony Ce^{3+} wykazują w kryształach oddziaływania AFM, jednak

dokładna analiza ujawniła, że w temperaturach powyżej 20 K dominującą rolę odgrywają oddziaływania typu FM. To zachowanie związane jest z dużą koncentracją tych jonów i tendencją do tworzenia układów magnetycznych parowych lub większych, gdzie w wyższych temperaturach preferowana jest orientacja FM, natomiast w temperaturach niższych korzystniejsze energetycznie jest dążenie przez układ magnetyczny do porządku typu AFM.

Stan parowy FM jonów Ce^{3+} , jako mniej korzystny energetycznie, ujawnia się w wyższych temperaturach, co widoczne jest w wyraźnym poszerzeniu linii rezonansowej w temperaturach powyżej 20 K i zgadza się z równaniem Orbacha dla takiego przypadku. W kryształach $\text{KCe}(\text{WO}_4)_2$ udało się dość dobrze uchwycić zależność widma EPR od kąta rotacji kryształu i wykazać, że jony Ce^{3+} znajdują się w pozycjach krystalograficznych o symetrii, co najwyżej C_2 .

Ostatni z badanych w pracy [H2] kryształ $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ ujawnił sygnał EPR jonów Gd^{3+} . Sygnał rezonansowy jest szeroki ze względu na znaczną koncentrację gadolinu i silne oddziaływania dipolowe oraz wymienne, które przykrywają strukturę subtelną jonu $S=7/2$. Zależność C-W wskazuje na obecność oddziaływań typu AFM, jednak wykazuje ona anomalie i znaczny wzrost siły tego oddziaływania w temperaturach powyżej 75 K. Może to być oznaką złożonej natury centrów magnetycznych Gd^{3+} odpowiedzialnych za sygnał EPR w badanym związku. W istocie może tu powstawać kilka różnych centrów magnetycznych o skomplikowanych wzajemnych relacjach. Wskazywać na to może znaczna zmiana komponentów macierzy g w niskich temperaturach, co zazwyczaj wiąże się z obecnością dodatkowych magnetycznych pól wewnętrznych, w tym przypadku np. od łańcuchów magnetycznych 1D.

Wyniki przedstawione w kolejnej publikacji, [H8], z kolei stanowią przykład, jaki wpływ na własności kryształów $\text{M}^+\text{RE}^{3+}(\text{M}^{6+}\text{O}_4)_2$ może mieć zmiana koncentracji jonów RE^{3+} . W niniejszej pracy zbadano dwa dobrze zorientowane kryształy: $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ oraz $\text{KTb}_{0.2}\text{Yb}_{0.8}(\text{WO}_4)_2$. Analiza kształtu linii rezonansowej wskazała na kombinację oddziaływań typu wymiennego i dipolowego jonów iterbu, z pewną przewagą oddziaływań dipolowych w niższych temperaturach oraz wymiennych w temperaturach wyższych. Widmo EPR jest raczej skomplikowane, ale udało się je opisać jako złożenie kilku linii rezonansowych pochodzących od izotopów $^{170}\text{Yb}^{3+}$, $^{171}\text{Yb}^{3+}$ oraz $^{173}\text{Yb}^{3+}$. Dzięki analizie zależności kątowej sygnału EPR wykonanej przy obrocie kryształu względem trzech prostopadłych osi udało się ustalić orientacje głównych osi magnetycznych centrów Yb^{3+} względem głównych osi krystalograficznych i wywnioskować, że jony Yb^{3+} lokują się w pozycjach poliedrycznych, o liczbie koordynacyjnej 8, w miejscach o lokalnej symetrii punktowej C_2 .

Dla kryształu $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ wartości główne czynnika spektroskopowego g wykazują znaczną anizotropię, a orientacja macierzy g względem osi głównych kryształu ma znaczną rotację w płaszczyźnie ab . Te własności pokrywają się z wartościami podawanymi przez innych autorów i można je powiązać ze specyficzną orientacją poliedrów w strukturze kryształu. Jednakże, w kryształach z niedoborem iterbu $\text{KTb}_{0.2}\text{Yb}_{0.8}(\text{WO}_4)_2$ stwierdziliśmy, że anizotropia macierzy g ma odmienny charakter, a kierunki główne macierzy prawie dokładnie pokrywają się z kierunkami krystalograficznymi. Taka drastyczna zmiana w otoczeniu jonów Yb^{3+} przy stosunkowo niewielkiej zmianie koncentracji iterbu jest dość zaskakująca. Magnetyczny układ jonów Yb^{3+} wydaje się, zatem być silnie modyfikowany poprzez obecność jonów Tb^{3+} , mimo, że te są niemagnetyczne. Współegzystencja jonów Tb^{3+} pozwala na specyficzną dystrybucję sieciową jonów Yb^{3+} , gdzie dochodzi do tworzenia izolowanych centrów magnetycznych. Z kolei bez obecności terbu, w wyniku prawdopodobnych tendencji do nierównomiernej dystrybucji jonów Yb^{3+} tworzy się bardziej złożony układ magnetyczny, a wyróżnione kierunki magnetyczne są inne niż dla centrów izolowanych. Badania temperaturowe wykazały, że w kryształach o dużej koncentracji iterbu przeważa oddziaływanie AFM, natomiast przy niedoborze iterbu dominuje oddziaływanie FM.

W pracy [H10] analizowano kryształ $KY(WO_4)_2$ domieszkowany jednocześnie jonami Er^{3+} , Yb^{3+} i Nd^{3+} . Zawartość domieszek była nieznaczna, wg szacunków poniżej 0.02% mol, i wynikała z umiarkowanego stopnia czystości bazowego składnika Y_2O_3 . Jednak w kontekście ekonomicznym oraz kontroli własności optycznych powyższa sytuacja wydaje się być zaletą. Co więcej, obecność różnych jonów RE^{3+} sprzyja zjawisku tzw. up-konwersji czyli przejściom elektronowym między poziomami energetycznymi różnych jonów. Wzbogaca to paletę możliwych uzyskanych zakresów emisyjnych, co w odpowiedniej sytuacji pozwala np. na zamianę emisji podczerwonej na emisję promieniowania z zakresu widzialnego.

Badania kątowe prowadzone w niskich temperaturach pozwoliły jednoznacznie zidentyfikować centra magnetyczne, ich orientację w kryształach i podstawowe parametry spektroskopowe. Wykazano, że jony RE^{3+} lokują się w pozycjach itrowych o lokalnej symetrii punktowej C_2 . Ponieważ rozmiary jonowe domieszek Er oraz Yb są zbliżone do rozmiaru jonu Y, domieszki te nie wprowadzają dystorsji na poliedrach, co potwierdzono poprzez analizę odpowiednich parametrów spektroskopowych g i A . Natomiast w przypadku jonu Nd ujawniono znaczną dystorsję, co związane jest ze znacznie większym rozmiarem jonowym trójwartościowego neodymu w stosunku do jonu itru.

W pracy [H12] analizowano kryształ $KGd(WO_4)_2$. Gęsty magnetycznie układ jonów Gd^{3+} wykazuje znaczne oddziaływania typu AFM, którego źródłem jest głównie oddziaływanie dipol-dipol. Zarówno intensywność sygnału EPR, jak i szerokość i położenie linii wykazują istotne zmiany w funkcji temperatury. Analiza widma Ramana wyklucza obecność przejść fazowych dla tego kryształu, więc zmiany parametrów spektroskopowych EPR wynikają raczej ze zmiany charakteru i siły oddziaływania magnetycznego jonów Gd^{3+} .

Analiza położenia komponentów sygnału rezonansowego w funkcji kąta pozwoliła ustalić, że sygnał EPR pochodzi nie tylko od izolowanych centrów Gd^{3+} , ale także od układów magnetycznych parowych Gd-Gd, o różnej sile wzajemnego oddziaływania. Różną siłę oddziaływania wymiennego wewnątrz pary powiązano z różnymi odległościami Gd-O w badanym kryształach. Zgodnie z przeprowadzonymi obliczeniami, każde z rodzajów centrów magnetycznych odczuwa pole krystaliczne o podobnej sile, czyli jony Gd^{3+} lokują się w podobnych poliedrach i różnią się tylko tym, że poliedry są izolowane lub połączone w sensie magnetycznym w większe formacje dzięki oddziaływaniom wymiennym np. poprzez mostki tlenowe.

Podsumowując, niniejszy referat miał za zadanie przedstawić zalety wykorzystania metody badawczej EPR do badań struktur typu szelitowego w celu ustalenia wewnętrznych mechanizmów między domieszkowanymi jonami RE^{3+} oraz ich otoczeniem sieciowym w matrycy wolframowej lub molibdenowej. Dzięki powiązaniu metody EPR z innymi metodami pomiarowymi jak: analiza Ramana, badanie podatności magnetycznej, analiza termiczna czy badanie własności dielektrycznych istnieje możliwość doboru i kontrolowania parametrów omawianych materiałów, zwłaszcza w kontekście ich potencjalnego wykorzystania w optyce i optoelektronice. Podsumowanie pewnego etapu naszych badań nad grupą związków wolframowo- molibdenowych dodatkowo zawiera przeglądowa praca [H6].

Część prac z lat 2009-2012 była ponadto finansowana w ramach grantu nr N N209 336937 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, a kierowanego przez dr hab. E. Tomaszewicz z Katedry Chemii Nieorganicznej i Analitycznej.

Na koniec należy nadmienić, że w 2010 roku przy współpracy z Katedrą Chemii Nieorganicznej i Analitycznej zgłosiliśmy do Urzędu Patentowego dwa wnioski patentowe dotyczące metod wytwarzania wybranych związków wolframowo-molibdenowych zawierających kadm. W roku 2011 uzyskaliśmy ochronę prawną do obu Patentów. Materiały wolframowo-molibdenowe z kadmem stanowiły znaczną część badań ujętych w moim dorobku naukowym.

Prace nad związkami ogólnie przedstawionymi w niniejszej rozprawie jako materiały o strukturze typu szelitu są nadal prowadzone w naszej grupie badawczej. Efektem tego są m.in. syntezy związków: $\text{LiIn}(\text{WO}_4)_2$ oraz $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$ uzyskane zarówno w postaci monokryształów, jak i w formie nanocząstek. Prace dotyczące tych nowych materiałów nie zostały ujęte w niniejszym autoreferacie, a w wykazie moich prac występują jako artykuły P19 i P20. Podobnie jak praca P21 dotycząca nowego materiału $\text{NaCe}(\text{PO}_3)_4$, gdzie struktura jest zbliżona do szelitowej, lecz w matrycy fosforowej.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych.

Moje prace badawcze i będące ich efektem publikacje naukowe dotyczą generalnie badań materiałowych, gdzie podstawową metodą badawczą był elektronowy rezonans paramagnetyczny. Pokazuje to w pełni Wykaz Publikacji dostępny w innym załączniku do niniejszej rozprawy.

Pełniejsze zrozumienie zagadnień strukturalnych ciał stałych umożliwił mi staż naukowy w ramach międzynarodowego programu TEMPUS, który odbyłem w latach 1995-97 na Uniwersytecie Ateńskim. W ramach tego stażu zapoznałem się z metodami rentgenowskich badań strukturalnych, a zwłaszcza z metodą Rietvelde. Analizę rietveldowską stosowałem głównie do materiałów ceramicznych $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, które stanowiły główny obiekt moich ówczesnych badań. Wyniki prac nad związkami $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ stały się tematem rozprawy doktorskiej z 2002 roku.

Po reorganizacji Instytutu Fizyki i przejściu w roku 2004 do Zakładu Optoelektroniki obiektem moich badań stały się materiały, które uznawano za obiecujące z punktu widzenia zastosowań optycznych np. jako materiały laserowe. Doświadczenie w badaniach metodą EPR okazało się przydatne, jako że interesujące materiały optyczne z reguły posiadają domieszki w postaci centrów paramagnetycznych.