Autoreferat

Dr Roman Minikayev

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk Środowiskowe Laboratorium Badań Rentgenowskich i Elektronomikroskopowych Zespół Rentgenografii Stosowanej

1. Wykształcenie i stopnie naukowe	2				
2. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych					
3. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt 2 ustawy z dnia 20 lipca					
2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce	3				
3.1. Tytuł osiągnięć naukowych	3				
3.2. Lista publikacji osiągnięć naukowych	3				
3.3. Opis osiągnięć naukowych	3				
4. Informacja o aktywności naukowej w instytucjach krajowych i zagranicznych	28				
5. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących					
naukę	30				
6. Inne informacje - rozwój aparatury i metod pomiarowych	31				
7. Bibliografia	31				

1. Wykształcenie i stopnie naukowe

2002 – 2008 Polska Akademia Nauk, Instytut Fizyki w Warszawie Uzyskany stopień: **doktor nauk fizycznych** Praca doktorska: *Zależność własności strukturalnych wybranych azotków pierwiastków grup III i IV od temperatury i ciśnienia*. Promotor: prof. dr hab. Wojciech Paszkowicz

1997-2001 Doniecki Uniwersytet Narodowy, Donieck, Ukraina Uzyskany stopień: specjalista (**magister**) Praca magisterska: *Wpływ napromieniowania powłok fullerytowych na właściwości korozyjne tytanu Effect of irradiation of fullerite coatings on the corrosion properties of titanium* Promotor: dr Antonina Trotsan

2. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

16.11.2001 - 08.09.2002 Doniecki Uniwersytet Narodowy, Donieck, Ukraina
Stanowisko: inżynier
01.10.2002 - 31.09.2007 Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
Stanowisko: doktorant
01.10.2007 - 31.03.2008 Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
Stanowisko: asystent
15.07.2008 - 01.11.2011 Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
Stanowisko: adiunkt
02.11.2010 - 01.11.2011 Synchrotron w Trieście (Elettra), Włochy
Staż badawczy w ramach programu CERES (CEI)
02.11.2011 - 14.07.2014 Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
Stanowisko: adiunkt
15.07.2014 – 30.06.2024 Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
Stanowisko: asystent
01.07.2024 – do dziś Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie
Stanowisko: adiunkt

3. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce

3.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

Właściwości termostrukturalne wybranych półprzewodników i tlenków funkcjonalnych.

3.2 Lista publikacji osiągnięcia naukowego

H1. <u>Minikayev, R.</u>; Safari, F.; Katrusiak, A.; Szuszkiewicz, W.; Szczerbakow, A.; Bell, A.; Dynowska, E.; Paszkowicz, W. Thermostructural and Elastic Properties of PbTe and Pb_{0.884}Cd_{0.116}Te: A Combined low-temperature and high-pressure X-ray diffraction study of Cd-substitution effects, *Crystals* **2021**, *11*(*9*), an1063

H2. <u>Minikayev, R.</u>; Dynowska, E.; Kamińska, E.; Szczerbakow, A.; Trots, D.; Story, T.; Szuszkiewicz, W. Evolution of $Pb_{1-x}Cd_xTe$ solid solution structure at high temperatures, *Acta Physica Polonica A* **2011**, *119*, 699

H3. <u>Minikayev, R.</u>; Dynowska, E.; Witkowska, B.; Bell, A.M.T.; Szuszkiewicz, W. Unit-cell dimensions of α -MnTe in the 295 K – 1200 K temperature range. *X-Ray Spectrometry* **2015**, 44(5), 394

H4. Prokhorov, A.A.; Chernush, L.F.; <u>Minikayev, R.</u>; Mazur, A.S.; Zajarniuk, T.; Szewczyk, A.; Dyakonov, V;. Lančok, J.; Prokhorov, A.D. Structural and magnetic properties of $YAl_3B_4O_{12}$ and $EuAl_3B_4O_{12}$ single crystals doped with Co²⁺, *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *765*, 710

H5. Prokhorov, A.A.; Chernush, L.F.; Melnik, T.N.; <u>Minikayev, R.</u>; Mazur, A.; Babin, V.; Nikl, M.; Lančok, J.; Prokhorov, A.D. Optical and magnetic properties of the ground state of Cr^{3+} doping ions in REM₃(BO₃)₄ single crystals, *Scientific Reports* **2019**, *9*, an12787

H6. Prokhorov, A.A.; Zubov, E.; Chernush, L.F.; <u>Minikayev, R.</u>; Babin, V.; Nikl, M.; Zajarniuk, T.; Szewczyk, A.; Savchenko, D.; Lančok, J.; Prokhorov, A.D. Comparative study of structural, optical and magnetic properties of Er³⁺ doped yttrium gallium borates, *Results in Physics* **2020**, *19*, 103247

H7. Prokhorov, A.A.; <u>Minikayev, R.</u>; Savchenko, D.V.; Lančok, J.; Prokhorov A.D. Comparative study of structural and magnetic properties of the Tb³⁺ ion doped into aluminum and gallium borate single crystals, *Materials Chemistry and Physics* **2022**, *275*, an125251

3.3 Opis osiągnięć naukowych

Wprowadzenie

Do wytwarzania większości urządzeń elektronicznych, z których korzysta ludzkość, są obecnie wykorzystywane półprzewodniki krystaliczne i tlenki funkcjonalne. Poszukiwanie nowych materiałów mających właściwości fizyczne istotne do zastosowań w elektronice oraz modyfikacja materiałów obecnie znanych jest jednym z głównych celów badań naukowych w zakresie fizyki ciała stałego. Niezależnie od innych, pożądanych cech, podstawą do oceny możliwości i ograniczeń technicznych zastosowania takich materiałów w urządzeniach elektronicznych oraz opracowywania nowych metod otrzymania tych materiałów są ich właściwości termostrukturalne, opisujące zależność struktury

materiałów od zewnętrznych czynników, np. temperatury czy ciśnienia. Ponadto, właściwości termostrukturalne, takie jak rozszerzalność cieplna, ściśliwość i strukturalna stabilność mają też kluczowe znaczenie w projektowaniu przyrządów elektronicznych, ponieważ wpływają one na procesy wzrostu kryształów i cienkich warstw oraz mają znaczenie dla przewidywania zachowania materiału pod obciążeniem mechanicznym lub termicznym [1].

Znaczącą rolę w badaniach strukturalnych odgrywają metody nieniszczące, oparte o zjawiska dyfrakcji, absorpcji lub innego rodzaju oddziaływania wiązek fal elektromagnetycznych z materią, które można stosować umieszczając badany materiał w warunkach różniących się od normalnych. Jedną z takich metod jest rentgenowska dyfrakcja proszkowa, która pozwala na precyzyjne określenie cech strukturalnych materiału, a mianowicie składu fazowego, rodzaju i wymiarów komórki elementarnej, pozycji atomów w komórce, obsadzenia pozycji przez atomy i drgań termicznych. Rejestrując i analizując takie dane w warunkach wysokiej i niskiej temperatury oraz wysokiego ciśnienia jesteśmy w stanie określić właściwości termostrukturalne badanego materiału. Za pomocą powyższej metody otrzymana była większość wyników opisanych w niniejszej rozprawie.

Jednymi z materiałów, które wykazują intrygujące właściwości termoelektryczne są półprzewodniki IV-VI o strukturze typu soli kuchennej. Do rodziny materiałów termoelektrycznych należą tellurki, selenki, siarczki i niektóre inne związki [2]. Jednym z najważniejszych materiałów termoelektrycznych w rodzinie chalkogenków Pb i Sn o strukturze soli kuchennej jest PbTe (altait). Skutecznym sposobem modyfikacji właściwości fizycznych tych materiałów jest podstawienie określonych pierwiastków (domieszek) w miejscach kationowych lub anionowych sieci krystalicznej przy zastosowaniu takiej metody syntezy, która pozwala na zachowanie pierwotnej struktury materiału podstawianego. Staranny dobór domieszki i jej koncentracji w sieci PbTe może znacząco zwiększyć współczynnik Seebecka [3,4]. Granica rozpuszczalności wybranej domieszki w analizowanym materiale zależy zarówno od konkretnego pierwiastka, jak i od metody otrzymywania takiego materiału.

Szczegółowe badania obejmujące analizę zależności struktury krystalicznej materiału od przykładanego ciśnienia oraz temperatury w szerokim zakresie zmienności tych parametrów nie były dostępne dla roztworów stałych półprzewodników typu II-VI oraz IV-VI. Fakt ten był motywacją podjęcia badań dla Pb_{1-x}Cd_xTe, który jest jednym z najczęściej badanych materiałów termoelektrycznych. Roztwory stałe Pb_{1-x}Cd_xTe są obiecującym materiałem do wytwarzania modułów termoelektrycznych pracujących w zakresie średnich temperatur [5]. Ze względu na efekt izoelektronowy atomów kadmu w tellurku ołowiu, materiał ten może być wykorzystany do wytwarzania elementów zarówno p- jak i n-typu dla złączy termoelektrycznych [6]. Cienkie warstwy otrzymane na bazie Pb_{1-x}Cd_xTe mogą także posłużyć do projektowania elastycznych, miniaturowych urządzeń, takich jak mikromoduły termoelektryczne [7,8].

Kolejną grupą materiałów ciekawych z punktu widzenia zastosowań są półprzewodniki magnetyczne lub rozcieńczone półprzewodniki magnetyczne (w języku angielskim diluted magnetic semiconductors, DMS). Materiały te, znane także jako półprzewodniki półmagnetyczne, były w Polsce przez szereg lat intensywnie badane. Obecnie idea ich zastosowania w spinowych urządzeniach elektronicznych wzbudziła ponowne zainteresowanie tego rodzaju materiałami, ponieważ niektóre z nich wykazują właściwości magnetyczne w warunkach normalnych. Wśród binarnych związków manganu, α-MnTe jest szczególnie interesujący dla badaczy ze względu na obecność uporządkowania antyferromagnetycznego obserwowanego w temperaturach nieco powyżej temperatury pokojowej. Związek α-MnTe ma strukturę heksagonalną typu NiAs [9]. Struktura krystaliczna tego związku jest stabilna w temperaturze pokojowej, a także w szerokim zakresie wysokich temperatur (do 1222 K) [10]. Materiał ten charakteryzuje się stosunkowo wysoką temperaturą Néela (około 310 K) [11], a dla cienkich warstw otrzymywanych metodą MBE na podłożu szafirowym jest ona nawet o kilka stopni niższa [12]. Opracowanie technologii wzrostu cienkich warstw α -MnTe metodą MBE otworzyło możliwość potencjalnego wykorzystania tego materiału jako składnika układów wielowarstwowych.

Wysokotemperaturowe modyfikacje tego związku - β -MnTe o strukturze blendy cynkowej, γ -MnTe o strukturze wurcytu oraz δ -MnTe o strukturze soli kamiennej, mogą istnieć w warunkach równowagi termodynamicznej tylko w bardzo wąskim zakresie temperatur [10]. Spośród trzech faz wysokotemperaturowych modyfikacja kryształu o strukturze blendy cynkowej (β -MnTe), wykazująca uporządkowanie antyferromagnetyczne, jest poznaną najlepiej ze względu na jej rolę jako składnika wielu ważnych DMS-ów [13]. W ostatnich latach związek β -MnTe był też rozpatrywany jako obiecujący materiał do tworzenia kontaktów w cienkowarstwowych fotowoltaicznych ogniwach słonecznych na bazie CdTe [14], gdzie konieczne jest użycie alternatywnych, pozbawionych miedzi, tylnych kontaktów[15].

Zupełnie nowe perspektywy praktycznego zastosowania α -MnTe i innych podobnych związków otwierają niedawne badania [16] potwierdzające występowanie do tej pory teoretycznie przewidywanej klasy materiałów pod nazwą "altermagnetyki" [17], tzn. materiałów zachowujących się jak ferromagnetyki w przestrzeni k, podczas gdy w przestrzeni rzeczywistej zachowują się jak antyferromagnetyki (z zerowym namagnesowaniem wypadkowym). Ponieważ właściwości altermagnetyczne występują tylko w niekubicznych kryształach MnTe i są związane z przejściem do fazy antyferromagnetycznej, precyzyjne badania termostrukturalnych właściwości tych materiałów mają podstawowe znaczenie.

Innymi perspektywicznymi materiałami o szerokiej gamie potencjalnych zastosowań są wieloskładnikowe układy boranów glinowych i galowych z pierwiastkami ziem rzadkich. Kryształy $RM_3(BO_3)_4$, o strukturze huntytu, gdzie R to jony pierwiastków ziem rzadkich lub itru, a M to Al, Fe, Ga, Sc lub Cr, były ostatnio aktywnie badane pod kątem rożnych własności fizycznych. Borany posiadają wysoką rozpuszczalność pierwiastków ziem rzadkich, wysoką temperaturę topnienia, są odporne na wilgoć i w rezultacie kryształy te są odpowiednią matrycą dla laserów [18,19], scyntylatorów [20], luminoforów [21,22] i innych urządzeń optycznych [23-28]. Emisja w bliskiej podczerwieni i zakresie widzialnym szkieł boranowych domieszkowanych pierwiastkami ziem rzadkich czyni je bardzo atrakcyjnymi materiałami dla zastosowań laserowych. W ostatnich latach zainteresowanie szkłami boranowymi domieszkowanymi pierwiastkami ziem rzadkich gwałtownie wzrasta [23-27] w związku z ich wpływem na rozwój nowych materiałów luminescencyjnych i optycznych. Ostatnio sformułowano ścisłe wymagania stawiane praktycznym materiałom nieliniowo optycznym (NLO) w zakresie ultrafioletu (UV) [27]. Materiały te powinny: (1) krystalizować w strukturze kryształów niecentrosymetrycznych; (2) charakteryzować się wysoką przezroczystością w zakresie UV; (3) posiadać wysokie współczynniki NLO drugiego rzędu; (4) posiadać odpowiednią dwójłomność, aby osiągnąć warunki dopasowania fazowego w zakresie UV i głębokiego UV; (5) posiadać wysoki próg zniszczenia laserowego połączony z rozsadna stabilnościa chemiczna; (6) być zdolne do łatwego formowania monokryształu o dużych rozmiarach. Zgodnie z tymi wymaganiami, kryształy boranów mogą być odpowiednimi kandydatami na urządzenia NLO w zakresie UV, ponieważ mogą tworzyć niecentrosymetryczne struktury, mają szerokie okna przezroczystości optycznej (ze względu na dużą różnicę w elektronegatywności pomiędzy atomami boru (B) i tlenu (O)) oraz dużą polaryzację prowadząca do istnienia odpowiednich współczynników NLO [27].

Perspektywy szerokiego praktycznego zastosowania trzech grup powyżej wymienionych materiałów, a jednocześnie dość ograniczona wiedza, lub czasami jej brak, jeśli chodzi o wybrane aspekty ich

właściwości termostrukturalnych stanowiły motywację do podjęcia przez mnie szczegółowych badań strukturalnych i termostrukturalnych tych materiałów.

Badanie wpływu podstawienia Cd w miejsce Pb w PbTe na termostrukturalne i elastyczne właściwości powstającego roztworu stałego

Badania eksperymentalne i teoretyczne dotyczące wpływu podstawiania atomów macierzystych w związkach półprzewodnikowych przez obce atomy na własności strukturalne i sprężyste PbTe są szeroko przedstawione w literaturze. Przykładowo dla kryształów PbTe modyfikowanych poprzez domieszkowanie ich różnymi pierwiastkami przeprowadzono badania dla pierwiastków takich, jak Ba [29], Cd lub Mn [30], podstawników złota [33], metali ziem rzadkich [31], oraz szeregu innych pierwiastków [32]. Według rozważeń teoretycznych [32], dla większości pokazanych domieszek temperatura Debye'a i współczynnik Seebecka materiału ulega zmianie. Prognoza wartości współczynnika Seebecka i temperatury Debye'a stanowi cenną wskazówkę dla przyszłych prac w kierunku poprawy termoelektrycznych parametrów materiałów. Właściwości termoelektryczne PbTe ulegają poprawie, gdy jony Pb zostaną częściowo zastąpione jonami Cd [34] tworząc metastabilny roztwór stały Pb_{1-x}Cd_xTe zachowujący strukturę typu soli kuchennej [35-38]. Materiał ten przyciąga uwagę badaczy, ponieważ jest dobrym kandydatem do projektowania urządzeń termoelektrycznych.

Parametr sieciowy $Pb_{1-x}Cd_xTe$ maleje liniowo wraz ze zwiększaniem zawartości CdTe [39-42]. Podobnie zachowują się kryształy PbSe i PbS z odpowiednim dodatkiem CdSe [43-46] i CdS [47-50]. Najwyższą odnotowaną zawartość kadmu (*x*) dla układu (Pb,Cd)Te wynosi 0,75 [41], dla (Pb,Cd)Se – 0,26 [43] oraz 0,4 dla (Pb,Cd)S [48].

Wiele z przeprowadzonych badań dotyczących właściwości termostrukturalnych i sprężystych PbTe nie było zbyt szczegółowych, i tylko mała ich część obejmowała najniższe (poniżej 105 K) temperatury. W literaturze brakuje także opisu wyników badań z wykorzystaniem dyfrakcji promieni rentgenowskich. Najbardziej szczegółowa jest praca [51], w której wykorzystano proszkową dyfrakcję neutronów do wyznaczenia zmian parametru sieciowego i średnio-kwadratowych przesunięć (z ang. mean-square displacement - MSD) atomów w funkcji temperatury. Na podstawie tych danych wyznaczono współczynnik rozszerzalności cieplnej (TEC) oraz temperature Debye'a. Inne prace eksperymentalne obejmują węższy zakres temperatur lub opisują tylko wybrane parametry. Podstawowe dane termostrukturalne dla układu PbTe takie jak parametru sieciowy a(T) zostały opisane w pracach opartych na wynikach eksperymentalnych w ref. [51,53,58-63] i teoretycznych w ref. [66-71], przesunięcia atomowe (dane eksperymentalne ref. [51,53,56,59-63,71,76-78] i teoretyczne ref. [61,70,71,79-81]) oraz rozszerzalność cieplna $\alpha(T)$ (dane eksperymentalne ref. [51,63,72,73] i teoretyczne w ref. [31,66-68,74,75]). Kolejną z często rozważanych cech materiałów termoelektrycznych jest stopień uporządkowania atomów [52]. Niektóre z ostatnich badań koncentrują się na pojawieniu się nieporządku w podsieci kationów w PbTe i pokrewnych chalkogenków [53-56], co może wpływać na przewodnictwo cieplne kryształu [53]. Zaburzenie wynikające z podstawiania Pb przez Cd w roztworze stałym (Pb,Cd)Te zostało ostatnio omówione w pracy [57].

Tylko bardzo skąpe dane są dostępne na temat właściwości PbTe opisujących zachowanie jego struktury krystalicznej pod ciśnieniem lub opisujących je w przestrzeni obu zmiennych, p i T, lub opisujących zmiany ściśliwości, stałych sprężystości, pojemności cieplnej, temperatury Debye'a i parametru Grüneisena w zależności od temperatury lub ciśnienia. Dane doświadczalne dla PbTe

znaleźć można w pracach [31,72,73,82-84], dane teoretyczne w pracach [31,66-68,74,85-90] a dla $Pb_{1-x}Cd_xTe$ w pracach [87,89].

Diagram fazowy układu Pb-Te w funkcji temperatury pokazuje, że faza Fm-3m PbTe (z parametrem sieciowym a = 6,460 Å) jest stabilna w pełnym zakresie temperatur, aż do $T_{\text{max}} = 1197$ K [91] (patrz ref. [92,93]). Zakres niestechiometrii dla PbTe jest bardzo wąski [91,94-97]. Diagram fazowy PbTe-CdTe [36] (rozważania teoretyczne, patrz ref. [87]) pokazuje, że rozpuszczalność CdTe w PbTe w warunkach równowagi w temperaturze pokojowej jest marginalna. Wynika to z różnicy struktury krystalicznej obu związków w ich fazie krystalicznej - dla PbTe to struktura typu soli kuchennej, dla CdTe to struktura typu blendy cynkowej. Roztwór stały $Pb_{1-x}Cd_xTe$ typu soli kuchennej może być otrzymany w postaci metastabilnej. Wyniki takich badań pozwoliły oszacować maksymalną możliwą do uzyskania zawartość Cd w metastabilnym roztworze stałym [36]. Przeprowadzone przeze mnie badania dyfrakcyjne struktury $Pb_{1-x}Cd_xTe$ w wysokich temperaturach wykazały proces rozpadu metastabilnego Pb_{0.904}Cd_{0.096}Te już powyżej 300 K [H2] (szczegóły tej pracy będą opisane poniżej). Badania doświadczalne i teoretyczne zachowania PbTe w warunkach wysokiego ciśnienia pokazują, że przejście do wysokociśnieniowej fazy następuje przy ciśnieniu około 6-7 GPa (dane eksperymentalne [91,98-104], dane teoretyczne [88,105,106]). Grupa przestrzenna tej fazy jest Pnma, parametry sieciowe przy 7,5 GPa wynoszą a = 11.91 Å, b = 4.20 Å, c = 4.51 Å [91]. W zakresie ciśnień od około 18 GPa do co najmniej 50 GPa występuje faza o strukturze typu CsCl [104]. Ponadto, w badaniach metodą teorii funkcjonału gęstości odnotowano topologiczne przejście fazowe przy 4,8 GPa [107].

Termostrukturalne dane doświadczalne dotyczące zachowania układu (PbCd)Te w rożnych warunkach temperaturowych i ciśnieniowych nie były dostępne przed moimi pomiarami. Częściowe dane dotyczące zachowania parametru sieciowego były publikowane przeze mnie w komunikatach konferencyjnych [64,65]. Biorąc pod uwagę powyższe, celem wykonanych przez mnie badań było systematyczne określenie wpływu podstawienia kadmu na właściwości termostrukturalne i sprężyste czystego PbTe oraz roztworu stałego Pb_{1-x}Cd_xTe.

W tym celu zbadałem i porównałem parametr sieciowy, rozszerzalność cieplną, przesunięcia cieplne atomów, moduł ściśliwości i ich zmianę z temperaturą lub ciśnieniem dla kryształów, PbTe i Pb_{0,884}Cd_{0,116}Te oraz Pb_{0,904}Cd_{0,096}Te otrzymanych metodą samoselekcjonującego wzrostu z fazy pary (SSVG) [108,109,110]. Zawartość Cd, x = 0,116 to największa zawartość, którą udało się uzyskać dla danego materiału. Do wykonania poniżej opisanych badań wykorzystałem temperaturowe techniki *insitu* z użyciem promieniowania synchrotronowego (zakres temperatur 15-300 K oraz 300–1100 K) [111]. Analizę strukturalną otrzymanych danych przeprowadziłem metodą Rietvelda [113,114]. Przykłady wykresów ilustrujących wyniki udokładnienia struktury krystalicznej dla próbek PbTe i Pb_{1-x}Cd_xTe w temperaturach 15 K, 300 K i 713 K są przedstawione na rysunku 1 i 4. Badania w warunkach wysokiego ciśnienia (w zakresie ciśnień 0,1 MPa – 4,5 GPa.) przeprowadziła grupą profesora Katrusiaka z Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu. Do pomiarów wykorzystano komorę z kowadłami diamentowymi Merrill-Bassett (DAC) [115], a parametry struktury krystalicznej wyznaczono metodami bezpośrednimi i udokładniono metodami opisanymi w ref. [116,117]. Natomiast bezpośrednią analizę tych wyników pod kątem wyznaczenia modułu ściśliwości oraz jego zmiany z ciśnieniem przeprowadziłem samodzielnie.



Rysunek 1 Graficzne wyniki udokładnienia struktury krystalicznej Pb_{1-x}Cd_xTe metodą Rietvelda [H1]. Czerwone punkty – dane eksperymentalne, czarna linia - wynik obliczeń, pionowe zielone kreski – pozycje pików Braggowskich Pb_{1-x}Cd_xTe (na górze) i wewnętrznego wzorca [112]- diamentu (na dole), ciągła niebieska linia – różnica pomiędzy danymi eksperymentalnymi i przewidywaniami modelu.

Otrzymane eksperymentalne parametry sieciowe PbTe i Pb_{0,884}Cd_{0,116}Te zależą w sposób monotoniczny od temperatury w zakresie 15-300 K (patrz rysunek 2a). Dla PbTe, parametr sieciowy wzrasta o 0,50% w całym zakresie temperatur. Przebieg a(T) marginalnie różni się od danych eksperymentalnych uzyskanych w szerokim zakresie temperatur (10-500 K) z wykorzystaniem neutronowej dyfrakcji proszkowej [51], oraz w zakresie 105-300 K z wykorzystaniem rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej [53] (rysunek 2a). Porównanie na podstawie tego rysunku oraz wartości eksperymentalnych w pobliżu 0 K (dane z ref. [51,46]) i w pobliżu 300 K (dane z ref. [49,51,53,56,61,63-64,H2]), pokazuje, że rozbieżności pomiędzy uzyskanymi przez mnie i literaturowymi wartościami parametru sieciowego są dość małe. W pobliżu 0 K rozbieżność uzyskanej wartości, 6,42972(5) Å od danych literaturowych, 6,42962 Å, jest pomijalna (1×10⁻⁴ Å). W temperaturze 300 K, obecny wynik dopasowania danych doświadczalnych wynosi 6,46148(87) Å [H1]. Zgadza się on doskonale ze średnią z wysokiej jakości pomiarów dla PbTe umieszczonych w bazie danych ICSD [28], która po korekcie temperaturowej z 293 K (temperatura podana w bazie) do 300 K wynosi 6,46148(15) Å. Wszystkie te doskonałe zgodności wyników wskazują zarówno na wysoką jakość próbki, jak i precyzję zastosowanej metody pomiarowej, w tym kalibracji przyrządu.



Rysunek 2. Eksperymentalna zależność temperaturowa parametru sieciowego (a) oraz zmiana znormalizowanej objętości komórki elementarnej z temperaturą (b) dla PbTe (\Box) i Pb_{0,884}Cd_{0,116}Te (\Box) w zakresie temperatur poniżej temperatury pokojowej [H1]. Dopasowania w przybliżeniu Grüneisena drugiego rzędu są pokazane na rysunku liniami czerwonymi dla PbTe i niebieskimi dla Pb_{0,884}Cd_{0,116}Te. Literaturowe dane eksperymentalne dla parametru sieciowego PbTe pochodzą z ref. [60] (\triangle), ref. [53] (\Box), ref. [51] (czarna przerywana linia), ref. [61] (\diamond), ref. [56] (\mathbf{O}).

Zależność temperaturowa uzyskanych przez mnie i raportowanych w literaturze wartości parametru a(T) jest zgodna z wcześniejszymi wynikami teoretycznymi, a ich bezwzględne wartości różnią się tylko w zakresie od 0,3% [67] do 2% [66]. Dla danych teoretycznych z ref. [67], najlepiej dopasowanych do moich wyników, wzrost wartości *a* w zakresie 15-300 K jest nieznacznie większy niż określony doświadczalnie (szczegóły w pracy H1). Zmianę objętości komórki elementarnej z temperaturą, V(T), modelowano za pomocą przybliżenia Grüneisena drugiego rzędu, uwzględniając funkcję energii wewnętrznej Debye'a [119,120]. Dopasowane równanie Grüneisena doskonale opisuje przebiegi eksperymentalne dla obu kryształów, jak pokazano na rysunku 2b. Na podstawie tych wyników zostały również wyznaczone wartości a(T) dla obu kryształów.

Parametr sieciowy $Pb_{0,884}Cd_{0,116}Te$ (rysunek 2a) jest mniejszy niż w przypadku czystego PbTe, w całym zakresie badanych temperatur. Wzrost parametru *a* w całym zakresie badanych temperatur jest najwyraźniej większy niż dla PbTe i wynosi 0,53%. Zgodnie z modelem dopasowanym do danych doświadczalnych parametr sieciowy dla $Pb_{0,884}Cd_{0,116}Te$, wzrasta z 6,37725(6) Å do 6,41133(116) Å. Różnica w stosunku do PbTe w nachyleniu zależności wielkości komórki od temperatury jest pokazana na rysunku 2a. Porównując obecny wynik ze wcześniejszymi wynikami dla niższej zawartości Cd [64-65, H2] można wywnioskować że funkcja *a*(*T*) dla kryształu (Pb,Cd)Te zależy od ilości podstawnika. Podobny wpływ podstawnika na funkcję *a*(*T*) jest również obserwowany dla kryształów PbTe podstawionych zawierających niklem i europem [63].

W wysokich temperaturach, powyżej temperatury pokojowej, obserwuje się silną, nieliniową ewolucję parametru sieci krystalicznej [H2]. Na rysunku 3 przedstawiona jest taka zależność dla roztworu stałego $Pb_{0.944}Cd_{0.056}$ Te. Uważam, że przyczyna tak intrygującego zachowania parametru sieci jest zmiana zawartości podstawnika w matrycy PbTe wraz ze zmiana temperatury. W zakresie temperatur od 295 K do około 500 K charakter ewolucji temperaturowej wartości parametrów sieci wyznaczonych dla próbki (Pb,Cd)Te jest dość podobny do zachowania czystego PbTe. Powyżej 500 K badany roztwór stały Pb_{0.944}Cd_{0.056}Te zmienia skład chemiczny, a zawartość Cd zmniejsza się do składu nieco poniżej x = 0.01 w temperaturze około 700 K. Wartość ta jest analogiczna do wyniku podanego w ref. [121]. Można powiedzieć, że dla badanego metastabilnego układu $Pb_{1-x}Cd_xTe$ w tej temperaturze została osiągnięta równowaga termodynamiczna. Na dyfraktogramach zmierzonych w tym zakresie temperaturowym (rysunek 4) obserwuje się brak sygnału dyfrakcyjnego od kadmu w postaci krystalicznej. Prawdopodobnie świadczy to o tym, że Cd jest nadal obecny w badanej próbce, ale w postaci nanoklastrów lub małych kropelek cieczy, których nie daje się wykryć z wykorzystaniem technik dyfrakcyjnych. Tu należy także wziąć pod uwagę, że dla czystego kadmu temperatura topnienia jest równa $T_{\rm m}$ = 594 K, ale dla kadmu w postaci nanoklastrów temperatura ta jest znacznie niższa. W temperaturach powyżej 700 K następuje rekrystalizacja (Pb,Cd)Te, która charakteryzuje się zmniejszeniem parametru sieciowego roztworu stałego (Pb,Cd)Te i jednocześnie znacznym wzrostem zawartości Cd. Ostatecznie cały Cd powraca do fazy krystalicznej tworząc ponownie jednorodny roztwór stały Pb_{0.944}Cd_{0.056}Te i zależność zmiany parametru sieciowego przy wzrastającej temperaturze znów staje się podobny do zależności dla czystego PbTe (rysunek 3). Taka zmiana zawartości Cd w matrycy PbTe wraz z temperatura nie została wcześniej opisana w literaturze. Pokazany sposób badania można rozważyć jako metodę uzupełniania diagramów fazowych układów metastabilnych.



Rysunek 3. Eksperymentalna zależność wysokotemperaturowa parametru sieciowego dla PbTe (\Box) i Pb_{0.944}Cd_{0.56}Te (\Box) [H2].



Rysunek 4. Graficzne wyniki udokładnienia struktury Pb_{0,944}Cd_{0,056}Te metodą Rietvelda [H2]. Czerwone punkty – dane eksperymentalne, czarna linia- model dyfraktogramu, pionowe zielone kreski – pozycji pików Braggowskich (Pb,Cd)Te (na górze) i wzorca [112]diamentu (na dole), ciągła niebieska linia – różnica pomiędzy danymi eksperymentalnymi i modelem.

Eksperymentalną zależność liniowego współczynnika rozszerzalności termicznej od temperatury, a(T), opisano na podstawie przybliżenia V(T) Grüneisena, wykorzystując równanie: $\alpha(T) = \alpha_V(T)/3 =$

(dV/dT)/(3V(T)). Ogólny charakter zmian $\alpha(T)$ jest typowy dla obu materiałów. W najniższych temperaturach (od 0 do 10 K) wartość współczynnika jest prawie stała. Wyraźny wzrost jest obserwowany od 10 K do około 100 K, a powyżej tej temperatury wzrost stopniowo znacząco słabnie. W zakresie od około 170 K do temperatury pokojowej, zmiana α z temperaturą jest słaba i prawie liniowa (rysunek 5a) Otrzymana zależność współczynnika rozszerzalności od temperatury dla PbTe wykazuje dobrą zgodność z wynikami eksperymentalnymi otrzymanych technikami neutronowej dyfrakcji proszkowej [51] oraz dylatometrii [72] (rysunek 5b). W szczególności, eksperymentalna wartość współczynnika rozszerzalności (19,6(6) MK⁻¹) otrzymana przeze mnie dla temperatury 300 K różni się zaledwie o 1,5% od wcześniej podawanych wartości eksperymentalnych 19,80 MK⁻¹ [72] i 19,91 MK⁻¹ [51].



Rysunek 5. Zmiana rozszerzalności termicznej z temperaturą, $\alpha(T)$ [H1]. (a) Dla PbTe i Pb_{0,884}Cd_{0,116}Te w funkcji temperatury. (b) Porównanie obecnych danych [H2] dla PbTe (czerwona linia ciągła) z literaturowymi danymi doświadczalnymi (ref. [72] - \bullet , [51] - czarna przerywana linia) i teoretycznymi PbTe (ref. [67] - ×, ref. [31] - **O** oraz ref. [71,122] – mocno nakładająca się na linie czerwoną turkusowa linia kropkowana).

Zaobserwowałem również niezwykłą zgodność otrzymanych danych eksperymentalnych dotyczących rozszerzalności termicznej PbTe z danymi teoretycznymi podanymi w ref. [71,122]. Dla innych danych teoretycznych trendy tych wyników są zgodne z eksperymentami opisanymi tutaj i innych pracach. W szczególności, moje dane marginalnie różnią się od teoretycznych danych ref. [67] do 100 K, podczas gdy rozbieżność ta wyraźnie wzrasta w wyższych temperaturach. Wzrost współczynnika rozszerzalności cieplnej, $\alpha(T)$, dla Pb_{0,884}Cd_{0,116}Te, w badanym zakresie temperatur jest wyraźniejszy niż dla PbTe (rysunek 5a). W temperaturze 300 K współczynnik ten jest o około 6,5% wyższy niż dla PbTe i osiąga wartość 20,7(8) MK⁻¹, podczas gdy w najniższych temperaturach wzrost jest podobny.

Średnio-kwadratowe izotropowe przesunięcia atomów, $\langle u^2 \rangle$, dla kationów i anionów PbTe i Pb_{0,884}Cd_{0,116}Te monotonicznie rosną wraz ze wzrostem temperatury (rysunek 6). Zależności tę można modelować w sposób pokazany w ref. [124] używając równania: $\langle u^2 \rangle(T) = \langle u^2 \rangle_{dyn}(T) + \langle u^2 \rangle_{stat}$, które uwzględnia zależny od temperatury składnik zaburzenia dynamicznego $\langle u^2 \rangle_{dyn}(T)$ modelowany funkcją Debye'a [123] (opartą na uproszczonym założeniu, które bierze pod uwagę gałęzie akustyczne fononów, podczas gdy gałęzie optyczne ignoruje) oraz niezależny od temperatury składnik zaburzenia statycznego $\langle u^2 \rangle_{stat}$, który jest empirycznym członem przypisanym do niezależnego od temperatury statycznego nieporządku. Ten człon w kryształach niepodstawionych może być związany, np. z

defektami punktowymi [125], obecność których wpływa na elektryczne i inne właściwości kryształów termoelektrycznych [126], natomiast w kryształach podstawieniowych można go związać z obecnością obcych atomów w miejscach kationowych lub anionowych.



Rysunek 6. Temperaturowa zależność średnich kwadratowych drgań dla kationów (a) i anionów (b), dla PbTe (\Box) i Pb_{0.884}Cd_{0.116}Te (\Box) [H1]. Czerwone i niebieskie linie ciągłe reprezentują dopasowane funkcje Debye'a.

Ogólnie przebieg zależności $\langle u^2 \rangle(T)$ reprezentującej albo kationowe lub anionowe przesunięcia wykazuje charakterystyczną liniową zachowanie w wyższych temperaturach, mającą określone nachylenie, oraz statyczny wkład w najniższych temperaturach. Podstawowymi parametrami opisującymi daną zależność są masa atomowa pierwiastków wchodzących w skład kryształu, *m*, temperatura Debye'a, θ_D , oraz parametr zaburzenia, $\langle u^2 \rangle_{\text{stat}}$.

Analizując otrzymane zależności (rysunek 6) można zaobserwować, że dopasowane krzywe $\langle u^2 \rangle(T)$ dla PbTe i Pb_{0,884}Cd_{0,116}Te zachowują się odmiennie. Wartość MSD w temperaturze 0 K, $\langle u^2 \rangle (T = 0)$, wzrasta znacząco (o około 0,002-0,004 $Å^2$) wraz ze wzrostem x od 0 do 0,116. Ten wzrost można przepisać pojawieniu się statycznego nieuporządkowania wyrażonego przez otrzymanie niezerowej wartości członu $\langle u^2 \rangle_{\text{stat}}$. Dla kryształu mieszanego w stosunku do kryształu PbTe obserwuje się wzrost składnika nieporządku statycznego, $\langle u^2 \rangle_{\text{stat}}$, od 0,38(4) × 10⁻³ Å² do 2,03(6) × 10⁻³ Å² dla kationów, oraz od $-0.54(7) \times 10^{-3}$ Å² do $3,4(1) \times 10^{-3}$ Å² dla anionów. W wyższych temperaturach, kationowe MSD są prawie równe dla obu kryształów, podczas gdy anionowe różnia się wyraźnie w całym zakresie temperatur. Nachylenie krzywej kationowej $\langle u^2 \rangle$ (T) maleje wraz ze wzrostem x, podczas gdy anionowa wyraźnie rośnie. Nachylenie funkcji $\langle u^2 \rangle (T)$ jest zależne w wysokich temperaturach od temperature Debye'a (dla dużego nachylenia temperatura Debye'a jest niska i odwrotnie). MSD dla pozycji kationowych i anionowych zachowują się inaczej dla x = 0 niż dla x = 0,116. Kationowe i anionowe MSD dla Pb_{0,884}Cd_{0,116}Te mają porównywalne wartości w badanym zakresie temperatur. Ponieważ efekt ten musi zależeć od x, spodziewamy się, że dla x<0,116, wartości $\langle u^2 \rangle$ anionów są niższe niż kationów, podczas gdy dla x>0,116 (jeśli struktura jest ustabilizowana), wartości dla anionów są wyższe. Obserwowany wzrost wartości $\langle u^2 \rangle_{\text{stat}}$ po wprowadzeniu Cd do sieci PbTe jest dowodem, że utworzenie stopu powoduje pojawienie się nieporządku podstawnikowego w krysztale mieszanym. Nieporządek w podsieci anionów jest w tym krysztale znacznie większy niż w PbTe. Pomiary nieporządku dla obu podsieci, kationowej i anionowej, w krysztale (Pb,Cd)Te są pionierskimi. Analiza takiego rodzaju będzie użyteczna w przyszłych badaniach nad stałymi

roztworami termoelektrycznych półprzewodników typu IV-VI. Nieporządek w roztworach stałych jest istotny dla zastosowań tych materiałów, ponieważ może on wpływać na ruchliwość nośników, przewodnictwo elektryczne [54,57] i przewodnictwo cieplne [53,131] wpływając na współczynnik Seebecka.

Porównanie wyznaczonych MSD dla PbTe z danymi literaturowymi wskazuje na ich podobieństwo do danych opartych na rozpraszaniu neutronów [51,60] oraz do niektórych danych opartych na dyfrakcji rentgenowskiej [53,56,59] (rysunek 7). Różne nachylenia części quasi-liniowych eksperymentalnych zależności $\langle u^2 \rangle(T)$ mogą być związane z różnicami w strukturze defektowej badanych monokryształów i polikryształów. Lepsze dopasowanie powyżej 50 K do uzyskanych przeze mnie wyników eksperymentalnych widać dla danych opartych na obliczeniach metodą dynamiki molekularnej z ref. [61] oraz w pobliżu 0 K, dla danych teoretycznych z ref. [79] i [80].



Rysunek 7. Temperaturowa zależność średnich kwadratowych odchyleń kationów (a) anionów (b) w PbTe. (Czerwone kwadraty i czerwona linia ciągła [H1]). Literaturowe dane eksperymentalne: ref. [59] (O), ref. [60] (\triangle), ref. [53] (\bigtriangledown), ref. [56] (\bullet), ref. [51] (czarna linia przerywana), ref. [61] (+) i teoretyczne: ref. [79] (×), ref. [61] (czarna linia kropkowana).

Ważny także jest wpływ podstawienia Pb przez Cd w sieci PbTe na zmiane wymiarów komórki i modułu ściśliwości z ciśnieniem. W celu jego określenia wykonałem wysokociśnieniowe badania dyfrakcji rentgenowskiej in-situ pod ciśnieniem do 4,5 GPa. Struktura krystaliczna typu NaCl określona dla monokryształów PbTe i Pb_{0.884}Cd_{0.116}Te w warunkach normalnych (T = 295 K i P = 0,1MPa) nie uległa zmianie w zastosowanych warunkach wysokociśnieniowych. W wyniku dopasowania struktury do danych doświadczalnych uzyskano parametr sieciowy monotonicznie zmieniający się wraz ze wzrostem ciśnienia. W analizie użyłem równania stanu Bircha-Murnaghana (BMEOS) [118] drugiego rzędu, w którym funkcja ciśnienia P w komórce elementarnej od jej objętości zależy od parametru - modułu ściśliwości K₀ materiału. Rownanie zakłada eulerowskie odkształcenie pomiędzy atomami oraz, że pochodna modułu sprężystości - K jest równa 4. Doświadczalnie wyznaczona względna objętość komórki elementarnej w funkcji ciśnienia jest dobrze opisywana tym równaniem (rysunek 8a). Otrzymana wartość modułu ściśliwości dla PbTe K₀ jest równa 45,6(2,5) GPa, co jest zgodne z wcześniej podawanymi wartościami, w szczególności z wartościami otrzymanymi z badań z użyciem dyfrakcji rentgenowskiej: 38,9 GPa [99,101] i 44(1) GPa [104], jak również z wartościami z wczesnych pomiarów prędkości fali ultradźwiękowej: 41,26 GPa [51], 39,76 GPa [73], 40,5(7) GPa [84], 38,39 GPa [127]. Wartości modułu ściśliwości podane w badaniach teoretycznych

[33,66,67,85,128-131], opartych głównie na różnych przybliżeniach teorii funkcjonałów gęstości mieszczą się w zakresie od 38,54 GPa do 51,7 GPa.

Wyznaczone przez mnie moduł ściśliwości $Pb_{0,884}Cd_{0,116}Te$ w temperaturze pokojowej jest równy 33,5(2,8) GPa [H1], co stanowi pierwszy eksperymentalny dowód na to, że podstawienie Pb przez Cd zmniejsza sztywność matrycy PbTe. Dla obu kryształów moduł ściśliwości wzrasta z ciśnieniem, w zakresie od 0,1 MPa do 4,5 GPa o około 50% (rysunek 8b). Dla PbTe, doświadczalnie wyznaczona zależność *K*(*p*) jest zgodna z teoretyczną podaną w ref. [85].



Rysunek 8. Względna objętość komórki elementarnej, V/V_0 w funkcji ciśnienia (a), oraz moduł objętościowy, K, w zależność od ciśnienia (b) dla kryształów PbTe (\Box) i Pb_{0,884}Cd_{0,116}Te (\Box)(linia ciągła- dopasowanie BMEOS) [H1]. Dane literaturowe dla PbTe eksperymentalne z ref. [104] (\mathbf{O}) i dopasowanie (czarna linia kropkowana), oraz teoretyczne z ref. [85] (\triangle i czarna linia przerywana).

Istnieje wiele prac teoretycznych badających zmiany modułu ściśliwości po podstawieniu pierwiastka w miejscu kationowym [31,32,132]- najczęściej przewidywane jest jego zmniejszenie. W pracy [32], dla 62 pierwiastków frakcyjnie częściowo podstawiających Pb w PbTe, podano teoretyczne wartość modułu ściśliwości. Te same obliczenia przeprowadzono dla dziewięciu podstawników w anionowym miejscu Te. Dla prawie wszystkich z nich moduł ściśliwości ulega zmniejszeniu, natomiast dla V, Nb, Ni i Bi wartość K₀ jest większa od wartości 46,61 GPa [32] obliczonej dla czystego PbTe. W pracy [32] przedstawione są przewidywania, że K_0 zmniejsza się z 46,61 GPa dla PbTe do 46,42 GPa dla Pb_{0.969}Cd_{0.031}Te. Ekstrapolacja tych wyników prowadzi to do wartości 45,90 GPa dla Pb_{0.884}Cd_{0.116}Te. Różni się ona od wartości eksperymentalnej uzyskanej przez mnie (33,5(2,8) GPa), ale kierunek zmian K_0 z x jest ten sam. Eksperymentalne wartości K_0 dla PbTe podstawionego dowolnym kationem nie są dostępne, z wyjątkiem przypadku podstawienia Ba, gdzie efekt wpływu domieszkowania na K_0 polega na obniżeniu wartości dla PbTe o 5% [29]. Założenie, że K_0 dla PbTe jest równe 46,61 GPa prowadzi do oszacowania (nie podanej wprost) wartości eksperymentalnej, 44,3 GPa dla Pb_{0.96}Ba_{0.04}Te. Ekstrapolacja wartości teoretycznej 44,99 GPa dla Pb_{0,969}Ba_{0,031}Te przytoczonej w ref. [32] prowadzi do $K_0 = 44,5$ GPa dla Pb_{0.96}Ba_{0.04}Te. Doskonała zgodność pomiędzy wartościami obliczonymi 44,3 GPa i eksperymentalnymi 44,5 GPa wskazuje na wiarygodność zarówno mojego eksperymentu jak i obliczeń.

Określenie temperatury Debye'a, θ_D badanych materiałów było możliwe dzięki modelowaniu trzech zależności, V(T), $\langle u^2 \rangle \langle T \rangle$ i V(P). W ogólności, θ_D jest często uważana za wielkość zależną od temperatury, ale dla PbTe, zmiany θ_D są słabe i obserwowane głównie w temperaturach kriogenicznych [74,82]. W większości badań, również tych opartych na dyfrakcji, θ_D jest uważana za wielkość niezależną od temperatury. Dla związków o strukturze NaCl podawane są różne wartości θ_D dla podsieci kationowej i anionowej. Takie rozróżnienie jest możliwe dzięki dopasowaniu termicznych drgań atomowych danej podsieci (kationowej lub anionowej) za pomocą równania Debye'a. W konsekwencji, z przeprowadzonych badań otrzymujemy pojedynczą ogólną wartość θ_D z dopasowania V(T) oraz dwie temperatury θ_D z dopasowania $\langle u_C^2 \rangle(T)$ i $\langle u_A^2 \rangle(T)$ (są tu używane odpowiednie symbole θ_{DV} , θ_{DUC} , i θ_{DUA} , aby podkreślić rozróżnienie pomiędzy tymi trzema definicjami θ_D , podczas gdy θ_{DU} oznacza średnią θ_{DUC} i θ_{DUA}). Obecne wartości θ_D dla PbTe (θ_{DV} i θ_{DU}) są prawie identyczne (135,2(3,8) K i 135,9(7) K; średnia ~135,5 K) a temperatura Debye'a dla podsieci kationowej i anionowej jest równa, odpowiednio $\theta_{DUC} = 102,8(3)$ K i $\theta_{DUA} = 169(1)$ K [H1]. Najwcześniejsze badania dyfrakcyjne PbTe wykazały stosunkowo niską ogólną temperaturę Debye'a dla PbTe - równą około 110 K [76,77]. Otrzymane przez mnie wartości θ_{DU} i θ_{DV} dla podsieci PbTe są zgodne z tymi wyznaczonymi w ref. [51] (128(1) K) Obecne wartości θ_D są również zgodne z trendami obserwowanymi dla wartości uzyskanych metodami niedyfrakcyjnymi [36,73,82,84,133-139] (ich średnia obliczona dla danych w temperaturze pokojowej wynosi 138,1 K, czyli jest tylko o 3 K wieksza od wartości otrzymanej przez mnie [H1]. W wyniku zastosowania metod teoretycznych [32,51,68,78,140,141] otrzymano wartości z wyższą średnią 157,9 K, przy czym dane te różnią się w szerokim zakresie. Uzyskane przeze mnie wartości temperatury Debye'a dla kationów uzyskane są zgodne z danymi literaturowymi [51,53,63,76,77] - mają wartość pomiędzy 95,5 a 102,8 K. W przypadku anionów wartości te różnią się - odpowiednio 127 a 169 K dla danych literaturowych i uzyskanych przeze mnie. Wraz z podstawieniem Cd obserwuje się niewielkie obniżenie całkowitej temperatury Debye'a, θ_{DU} , o 5,1 K. Obliczenia teoretyczne przewidują redukcję o 2,4 K dla składu x = $(0,031 \ [32])$. Ekstrapolacja tego wyniku na skład kryształu mieszanego badanego w pracy [H1], (x = 0,116) wskazuje na redukcje o 9 K. Ten teoretyczny wynik jest zgodny z zaobserwowana tendencja do obniżania ogólnej temperatury Debye'a poprzez zwiększanie zawartości kadmu. Co ciekawe, wartości θ_D podane przez różnych autorów dla podsieci kationowej są niemalże idealnie zgodne, podczas gdy dla podsieci anionowej obserwuje się ich znaczny rozrzut. Zaobserwowany przez mnie wpływ podstawienia Cd w sieci PbTe na badane właściwości termostrukturalne i spreżyste może służyć, jako podstawa do oceny tych cech dla kryształów o różnej zawartości Cd. Wyniki te mogą być również przydatne w badaniach bardziej złożonych układów, takich jak te z podwójnymi podstawnikami kationowo-anionowymi. Jak zauważono w ref. [52], różne czynniki wpływają na wartość współczynnika Seebecka. Jednym ze sposobów optymalizacji tej wartości jest zastosowanie stopu z wybranym pierwiastkiem. Innym rozwiazaniem jest zastosowanie bardziej złożonych układów, w których występują mniej konwencjonalne podwójnie podstawione układy kationowe, takich jak na przykład Na_{0.03}Eu_{0.03}Pb_{0.94}Te albo układy kationowo-anionowe - Na_{0.03}Eu_{0.03}Pb_{0.94}Te_{0.9}Se_{0.1} [126] lub (Pb,Cu)(Se,Te) [142].

Wykorzystując uzyskane dla (Pb,Cd)Te zależności $\alpha(T)$ i $V_m(T)$, udało mi się też oszacować zmienność temperaturową parametru Grüneisena, γ , Wykorzystałem w tym celu wzór podany w ref. [51] $\gamma(T) = \alpha(T)K_0(T)V_m(T)/c_v(T)$, gdzie α jest współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, K_0 jest modułem sprężystości, a c_v opisuje izochoryczną pojemność cieplną. W tym celu zależność $K_0(T)$ podana w ref. [51] dla PbTe przeskalowałem do zmierzonego przeze mnie w temperaturze pokojowej K_0 , otrzymanego dla obu próbek: PbTe i Pb_{0,884}Cd_{0,116}Te. Temperaturowa zależność molowej pojemności izochorycznej $c_v(T)$ dla PbTe została wzięta z ref. [51], natomiast dla próbki Pb_{0,884}Cd_{0,116}Te wykorzystano teoretyczne dane $c_v(T)$ dla Pb_{0,88}Cd_{0,12}Te [89]. Obliczone na podstawie tych założeń zależności przedstawiłem na rysunku 9. Otrzymane wartości $\gamma(T)$ dla PbTe są porównywalne z przybliżoną wartością 1,5 podaną w ref. [72] w zakresie 30-340 K oraz z wartościami od 2,1 do 2,2 w zakresie 50-260 K z ref. [51].



Rysunek 9. Temperaturowa zmienność parametru Grüneisena dla PbTe i Pb_{0,884}Cd_{0,116}Te [H1].

Parametr γ jest często traktowany jako stała. Jego wartość wyznaczona eksperymentalnie za pomocą dyfrakcji neutronów jest równa 2,03 [51], podczas gdy badania z wykorzystaniem metody wyznaczania prędkości dźwięku dały wynik 0,95 [84], a z użyciem metody pomiaru prędkości fali ultradźwiękowej – 1,96 [36]. Wartości teoretyczne uzyskane za pomocą teorii funkcjonałów gęstości są w zakresie 1,96- 2,18 [66], natomiast obliczenia metodą dynamiki molekularnej dały wynik $\gamma = 1,66$ [131]. Co ciekawe, uzyskane przeze mnie wyniki oraz niektóre z tych odnoszących się do stałej γ konsekwentnie wskazują, że jej wartość jest bliska 2, podczas gdy szacowanie na podstawie danych dla kryształu mieszanego wskazują na pewne obniżenie γ w wyniku podstawienia Cd. Dokładność wykonanych przeze mnie obliczeń wartości γ w najniższych temperaturach, zależy od dokładności wyznaczenia wartości α i c_{γ} . Dlatego widoczne na wykresach obniżenie wartości γ dla temperatur poniżej ~50 K może nie być związane z rzeczywistym efektem fizycznym.

Ewolucja komórki elementarnej α-MnTe w wysokich temperaturach.

Jak już wspomniałem wcześniej, własności termostrukturalne materiałów są niezwykle ważne z punktu widzenia technologii otrzymania tych materiałów w rożnych postaciach lub ich zastosowań. Ze względu na nowe koncepcje zastosowań MnTe w półprzewodnikowych układach spintronicznych, a jednocześnie dość ograniczoną wiedzę dotyczącą parametrów termostrukturalnych α -MnTe powyżej temperatury pokojowej, badania strukturalne tego materiału w wysokich temperaturach zyskały na znaczeniu. Aktualność takich badań wzrosła także w wyniku niedawnego odkrycia występowania w niekubicznych kryształach MnTe efektu altermagnetycznego. Obiektem moich badań były monokryształy α-MnTe wyhodowane w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie metodą fizycznego transportu z fazy pary [143]. Kryształy sproszkowano i poddano badaniom metodą dyfrakcji rentgenowskiej z wykorzystaniem aparatury dostępnej w naszym laboratorium oraz źródeł promieniowania synchrotronowego. Wysokotemperaturowe pomiary *in-situ* w temperaturach od 295 K do 1200 K przeprowadzono na synchrotronowej linii pomiarowej B2 w Hasylab/DESY w Hamburgu. Dla analizy obu zestawów danych została użyta metoda Rietvelda, za pomocą której wyznaczono zarówno parametry sieciowe w poszczególnych temperaturach jak i zawartość i charakterystyki faz powstałych w wyniku działania temperatury. Graficzne wyniki udokładnień dla próbki zmierzonej z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego w temperaturach 313 K i 623 K przedstawiono na Rysunku 8.

Analiza fazowa otrzymanych kryształów pokazała, że badany materiał skrystalizował w strukturze heksagonalnej typu NiAs (grupa przestrzenna: P63/mmc) o następujących wartościach parametrów sieciowych: a = 4,14794(5) Å, c = 6,7118(1) Å, c/a = 1,61811(9) [H3]. Materiał wejściowy nie zawiera dodatkowych, mniejszościowych faz krystalicznych. Wyznaczone parametry sieciowe oraz stosunek c/a w zakresie błędów są zgodne z danymi z ref. [144] (a = 4,147(1) Å, c = 6,711(2) Å, c/a = 1,618(1)), [145] (a = 4,149(1) Å, c = 6,715(1) Å, c/a = 1,6185(4)) oraz [146] (a = 4,1475 Å, c = 6,71 Å, c/a = 1,61784).

Wartości izotropowego termicznego przesunięcia jonów Mn i Te, wyznaczone za pomocą przeprowadzonego udokładniania tych parametrów metodą Rietvelda, są odpowiednio 0,581(26) Å² i 0,421(10) Å² [H3]. Wartości te są bliskie wartościom otrzymanym z pomiarów proszkowej dyfrakcji neutronowej (0,84(1) Å² dla Mn i 0,57(1) Å² dla Te) podanym w pracy [147]. Nie znalazłem, na moment publikowania pracy, w literaturze odpowiednich wartości wyznaczonych za pomocą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, a więc można stwierdzić, że wymienione parametry zostały wyznaczone tą metodą po raz pierwszy.



Rysunek 8. Przykład udokładnienia metodą Rietvelda dla MnTe zmierzonej w temperaturach 313 K (a) i 623 K (b) [H3]. Punkty eksperymentalne są zaznaczone czerwonymi kółkami otwartymi, a obliczone - czarną linią ciągłą. Krótkie pionowe kreski oznaczają pozycje odbić Bragga, dla temperatury 623 K drugi zestaw kresek odpowiada fazie MnTe₂. Dolne linie niebieskie pokazują różnicę pomiędzy punktami eksperymentalnymi i obliczonymi.

Ze wzrostem temperatury wartości parametrów sieciowych α -MnTe i ich stosunek c/a rosną monotonicznie w całym badanym zakresie temperatur (rysunek 9). W porównaniu do wcześniejszych badań wysokotemperaturowych [148-151] (dane z tych prac dla porównania zostały umieszczone na wykresach na rysunku 9) uzyskane przeze mnie wyniki obejmują większy zakres temperaturowy, mają większą liczbą zmierzonych punktów temperaturowych i wykazują klarowny trend zmian parametrów sieciowych. W otrzymanych zależnościach temperaturowych widoczna jest zmiana nachylenia zależności a(T) i c(T) w temperaturze około 308 K (temperatura Néela (T_N)) ze względu na następujące w niej magnetyczne przejście fazowe [11]. Wzrost z temperaturą stosunku c/a wskazuje na występowanie anizotropii rozszerzalności termicznej w kierunku c dla α -MnTe przy czym charakter anizotropii jest podobny zarówno poniżej, jak i powyżej temperatury Néela T_N. Przybliżając funkcją liniową otrzymane zależności w temperaturach powyżej T_N wyznaczyłem średnie wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej (TEC), który są równe $\alpha_a = 1.62 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ i $\alpha_c = 2.86 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Wartości te, odpowiednio dla parametru sieciowego a i c, są o 10% i 20% większe i o 30% i 20% mniejsze niż wartości TEC oszacowane na podstawie wcześniejszych danych literaturowych (odpowiednio ref. [149] i ref. [150]). Ponadto wartość TEC dla fazy α-MnTe jest prawie o rząd wielkości większa niż dla β -MnTe (5×10⁻⁶ K⁻¹) [153].

W zakresie wysokotemperaturowym od 500 K do 1023 K zaobserwowałem częściową przemianę MnTe w fazę MnTe₂ o strukturze pirytu (grupa przestrzenna: *Pa*-3) (patrz rysunek 8b). Z ref. [152] wynika, że w obecności atmosfery utleniającej zachodzi przemiana 2 α -MnTe + 1/2O₂ \rightarrow MnTe₂ + MnO, która zaczyna się w temperaturze około 400 K, a w temperaturze około 990 K następuje przemiana MnTe₂ \rightarrow MnTe + Te. Niestety w przypadku moich badań nie wykryłem obecności fazy krystalicznej MnO. Przyczyną tego może być mały rozmiar wydzieleń MnO, przez co nie dają one istotnego wkładu w natężenia sygnału dyfrakcyjnego. Trzeba tu zauważyć, że wszystkim wcześniejszym obserwacjom nie towarzyszyła szczegółowa analiza ilościowa powstałych faz. Dlatego opierając się o metodę Rietvelda wyznaczyłem temperaturową zależność parametru sieciowego powstałego związku MnTe₂ oraz określiłem zawartość MnTe₂ w stosunku do zawartości fazy MnTe₂ stopniowo wzrasta powyżej progowej temperatury 500 K, kiedy sygnał od niej staje się widoczny na dyfraktogramach , do poziomu 8-10% w zakresie od 600 do 1020 K. W temperaturze około 1050 K zawartość jej spada do około 0,5%, co zgodnie z ref. [152] staje się na skutek przemiany MnTe₂ \rightarrow MnTe + Te. W temperaturach powyżej 1050 K faza MnTe₂ już nie występuje.







Rysunek 9. Zależność od temperatury parametrów sieciowych α -MnTe a (a), c (b) oraz ich stosunku c/a (c) (Czarne kwadraty) w szerokim zakresie temperatur przedstawiają aktualne dane eksperymentalne [H3]. Dane literaturowe oznaczono gwiazdkami [148], otwartymi trójkątami [151], otwartymi kwadratami [149], i otwartymi kółkami [150].



Rysunek 10. Temperaturowa zależność parametru sieciowego MnTe₂ (a) oraz zawartości fazy MnTe₂ (b) obserwowana w badanej próbce w zakresie wysokich temperatur [H3].

Struktura wybranych związków *RM*₃(BO₃)₄ domieszkowanych jonami metali przejściowych i ziem rzadkich oraz ich właściwości elastyczne w wysokich temperaturach.

Kryształy $RM_3(BO_3)_4$, o strukturze huntytu, gdzie R to jony pierwiastków ziem rzadkich lub itru, a M to Al, Fe, Ga, Sc lub Cr, są ostatnio aktywnie badane pod kątem rożnych własności fizycznych i zastosowań. Mimo, że duża część tych materiałów była już zsyntetyzowana i opisana w literaturze [154], pełna struktura była podana tylko dla nielicznych związków (YAl₃(BO₃)₄ [155,156] NdGa₃(BO₃)₄ [157]) a właściwości strukturalne tych materiałów w warunkach wysokiej temperatury były prawie nie znane.

Z tego powodu, charakteryzując na potrzeby badań magnetycznych i optycznych strukturę kryształów bazujących się na związkach $YGa_3(BO_3)_4$, $EuGa_3(BO_3)_4$, $YAl_3(BO_3)_4$, $EuAl_3(BO_3)_4$ oraz $TmAl_3(BO_3)_4$ nie ograniczyłem się do udokładnienia struktury badanych materiałów, ale uzupełniłem także wiedzę na temat właściwości tych materiałów w warunkach wysokiej temperatury.

Komórka elementarna kryształów boranów $RM_3(BO_3)_4$ w strukturze huntytu CaMg₃(BO₃)₄ z grupą przestrzenną *R*32 [155,156,157] zwiera Z = 3 jednostek formalnych. Komórka elementarna związku składa się z pryzmatów trygonalnych, oktaedrów i trójkątów utworzonych przez jony tlenu, które w zawierają w swojej objętości odpowiednio jony R^{3+} , M^{3+} i B²⁺. Jony pierwiastków ziem rzadkich są rozmieszczone wzdłuż osi *c* w stworzonych z jonów tlenu lekko zniekształconych pryzmatach, w których górne i dolne trójkąty są nieznacznie obrócone względem siebie. Jony M^{3+} znajdują się wewnątrz oktaedrów złożonych z jonów tlenu, które, sprzężone krawędziami, tworzą skręcone kolumny wydłużone w kierunku osi *c*. Atomy boru zajmują dwa nierównorzędne położenia, B(1) i B(2), wewnątrz trójkątów tlenowych dwojakiego rodzaju: jony B(1) znajdują się w trójkątach prostopadłych do osi potrójnej, rozdzielonych pryzmatami *R*, natomiast jony B(2) są trójkątami łączącymi skręcone kolumny zbudowane z oktaedrów tlenowych zawierających jony metalu. Graficzny model takiej struktury jest umieszczony na rysunku 11. Pozycje atomów w krysztale zgodnie z przedstawieniem komórki elementarnej w osiach heksagonalnych można przedstawić w sposób następujący:

R3a(0, 0, 0);M9d(x, 0, 0);B(1)3b $(0, 0, \frac{1}{2});$ B(2)9e $(x, 0, \frac{1}{2});$ O(1)9e $(x, 0, \frac{1}{2});$ O(2)9e $(x, 0, \frac{1}{2});$ O(3)18f(x, y, z).

Kryształ TmAl₃(BO₃)₄. domieszkowany o 0,1% jonami Cr³⁺ [H5], dwa kryształy YAl₃(BO₃)4 domieszkowane 0,1% Cr³⁺ [H5] i 0,1% Co³⁺ [H4], dwa kryształy EuAl₃(BO₃)₄ domieszkowane 0,2% Tb³⁺ [H7], 0,2% Cr³⁺ [H5] i 0,2% Co³⁺ [H4] oraz trzy kryształy YGa₃(BO₃)₄ w tym jeden nie domieszkowany [H6] i dwa domieszkowane jonami 0,2% Cr³⁺ [H5] i 0,2% Er³⁺ [H6] i jeden kryształ EuGa₃(BO₃)₄ domieszkowany 0,2% Tb³⁺ [H7], otrzymano z roztworu stopionego w wyniku spontanicznej krystalizacji [154]. Kryształy o wymiarach od 0,5 do 3 mm były przezroczyste, i miały dobrze wykształcone naturalne powierzchnie.



Rysunek 11. Struktura krystaliczna materiałów $RM_3(BO_3)_4$, gdzie R jest pierwiastkiem ziem rzadkich lub itrem, M oznacza trójwartościowe jony Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} , Cr^{3+} , z grupą przestrzenną R32h.

Rentgenowskie badania strukturalne i termostrukturalne tych materiałów wykonałem z użyciem dyfraktometru laboratoryjnego (X'Pert Pro Alpha1 MPD, Panalytical). Do pomiarów w warunkach normalnych dyfraktometr wyposażony był w monochromator wiązki pierwotnej Ge (111) i czuły na położenie liniowy detektor półprzewodnikowy (X'Celerator) [158]. Pomiary w wysokich temperaturach (300-1073 K) wykonałem przy użyciu komory wysokotemperaturowej Anton Paar HighTemperature Oven Chamber (model HTK 1200 N) wyposażonej w uchwyt do próbek w kapilarach Capillary Extension. Jako wiązkę źródłową wykorzystałem promieniowanie Cu_{Kα}. Kryształy zbadałem w postaci proszku. Uzyskane dane, w postaci dyfraktogramów rentgenowskich dla poszczególnych temperatur, poddałem analizie z wykorzystaniem procedury udokładniania parametrów strukturalnych metodą Rietvelda. W celu obliczenia współczynników rozszerzalności cieplnej, otrzymane zależności l(T) najpierw dopasowano wielomianem Laurenta: $l(T) = C_0 + C_1 \cdot T + C_{-1}/T$, (gdzie *l* to *a*, *c* albo *V*) a następnie obliczono współczynniki rozszerzalności cieplnej zgodnie ze wzorem: $\alpha_l(T)=(dl/dT)/l(T)$.



Rysunek 12. Graficzne wyniki udokładnienia struktury EuAl₃(BO₃)₄ domieszkowany 0,2% Cr³⁺ (a) i YGa₃(BO₃)₄ domieszkowany jonami 0,2% Er³⁺ (b) metodą Rietvelda. Czerwony kółka otwarte – dane eksperymentalne, czarna linia ciągła – dopasowany model dyfraktogramu, pionowe zielone kreski – pozycje pików Braggowskich (drugi zestaw kresek odpowiada fazie β -Ga₂O₃), ciągła niebieska linia – różnica pomiędzy danymi eksperymentalnymi a modelem.

Pozycja	хM	xB(2)	xO(1)	xO(2)	xO(3)	yO(3)	zO(3)	Parametry	Ref.
								sieciowe	
Materiał								a, c , Å	
TmAl ₃ (BO ₃) ₄ :	0,5569(3)	0,449(1)	0,8554(5)	0,5836(8)	0,4396(5)	0,1347(5)	0,5259(6)	9,27050(5)	[H5]
0,1% Cr								7,21351(6)	
YAI3(BO3)4:	0,5547(3)	0,4475(8)	0,8599(5)	0,5843(6)	0,4469(4)	0,1507(4)	0,5221(5)	9,28103(5)	[H4]
0,1% Co								7,22793(5)	
YAI3(BO3)4:	0,5563(2)	0,4477(6)	0,8529(3)	0,5862(4)	0,4469(3)	0,1429(3)	0,5265(6)	9,28224(6)	[H5]
0,1% Cr								7,23057(6)	
EuAl ₃ (BO ₃) ₄ :	0,5521(4)	0,410(3)	0,874(1)	0,558(1)	0,440(1)	0,153(1)	0,535(1)	9,30924(9)	[H4]
0,2% Co								7,27097(9)	
EuAl ₃ (BO ₃) ₄ :	0,5554(4)	0,447(1	0,8546(6)	0,5849(9)	0,4424(6)	0,1415(5	0,5300(7)	9,31172(8)	[H5]
0,2% Cr								7,27419(9)	
EuAl ₃ (BO ₃) ₄ :	0,5551(7)	0,446(2)	0,8644(6)	0,579(1)	0,4456(6)	0,1364(6)	0,5224(8)	9,3089(1)	[H7]
0,2% Tb								7,2686(1)	
YGa ₃ (BO ₃) ₄ :	0,5508(1)	0,4438(9)	0,8630(6)	0,5837(5)	0,4514(5)	0,1435(4)	0,5070(5)	9,4487(1)	[H6]
								7,4477(1)	
YGa ₃ (BO ₃) ₄ :	0,5505(1)	0,449(1)	0,8638(6)	0,5861(6)	0,4497(6)	0,1420(5)	0,5088(7)	9,44905(9)	[H5]
0,1% Cr	0.5540(4)	a 44940	0.00(0)	0 -0 (0)	0.4545(0)	0.4440(=)	0 -0- (0)	7,4546(1)	
YGa3(BO3)4:	0,5513(1)	0,443(1)	0,8640(6)	0,5877(6)	0,4517(6)	0,1442(5)	0,5074(6)	9,4520(1)	[H6]
0,2% Er	0 5545(4)	0.450(4)	0.0070(0)	0.5040(0)	0.4540(5)	0.4070(5)	0.5450(7)	7,4513(1)	FL 1773
EuGa ₃ (BO ₃) ₄ :	0,5515(1)	0,452(1)	0,8673(6)	0,5813(6)	0,4548(5)	0,1372(5)	0,5156(7)	9,4716(1)	[H/]
0,2% 10								7,4773(1)	
	0 5554(0)	0.4420(0)	0.0540(5)	0.5007(5)	0.4400(4)	0.1400(4)	0.4700(4)	0.005(2)	[455]
Y AI3(BU3)4	0,0004(2)	0,4430(0)	0,8512(5)	0,5907(5)	0,4499(4)	0,1498(4)	0,4786(4)	9,295(3)	[100]
	0 5504/4)	0.444(1)	0.9520(9)	0.501(1)	0.4507(9)	0 1467(0)	0 5100/0)	7,243(2)	[157]
NuGa3(BO3)4	0,5524(1)	0,444(1)	0,0039(8)	0,591(1)	0,4507(8)	0,1407(8)	0,5192(8)	9,000(0)	[137]
		1	1		1		1	1,3UZ(Z)	

Tabela 1. Udokładnione metodą Rietvelda parametry sieciowe i swobodne współrzędne atomów w kryształach *RM*₃(BO₃)₄, bez domieszek i z domieszkami jonów ziem rzadkich i metali.

Dla celów analizy fazowej i strukturalnej badanych materiałów pomiary dyfrakcji rentgenowskiej wykonałem w warunkach normalnych. Badane materiały były jednofazowe, skrystalizowane w strukturze huntytu Mg₃Ca(CO₃)₄ z grupą przestrzenną *R*32. Należy wspomnieć, że w przypadku boranów galowych jako faza uboczna z "roztopu" krystalizował się też jednoskośny tlenek galu (β -Ga₂O₃), kryształy którego nie zawsze udawało się oddzielić od kryształów boranów galowych. Tym nie mniej zawartość tej fazy nie przekraczała kilku procent i nie miała istotnego wpływu na analizę struktury badanych materiałów.

Analiza struktury materiałów wykonana za pomocą metody Rietvelda, opierała się na wejściowych modelach struktury opublikowanych wcześniej dla związków YAl₃(BO₃)₄ [155] w przypadku boranów glinowych i NdGa₃(BO₃)₄ [157] w przypadku galowych. Graficzne przykłady wyników przeprowadzonych dopasowań są pokazane na rysunku 12. Zestawienie udokładnionych parametrów sieciowych i pozycje atomów dla wszystkich badanych próbek przedstawiono w tabeli 1. Również w tabeli są podane parametry modeli krystalicznych opublikowane we wyżej wspomnianych publikacjach [155] i [157] odpowiednio dla kryształów YAl₃(BO₃)₄ i NdGa₃(BO₃)₄. Pełne dane dotyczące struktury boranów opartych o YGa₃(BO₃)₄ i EuGa₃(BO₃)₄ zgodnie z moją wiedzą zostały opublikowane po raz pierwszy w pracach będących podstawą tej rozprawy, chociaż parametry sieci tych materiałów, aczkolwiek z mniejszą dokładnością, zostały opublikowane wcześniej [154]. Jak można zauważyć, zmiana rodzaju ziemi rzadkiej w tych związkach powoduje zwiększenie rozmiarów komórki elementarnej proporcjonalnie do zwiększenia rozmiaru podstawionego jonu. Efekt ten występuje również przy zamianie jonów metali z Al³⁺ na Ga³⁺. Jest to zilustrowane na rysunku 13a,

pokazującym zależność objętości komórki elementarnej boranów aluminiowych i boranów galowych od rozmiaru jonu ziemi rzadkiej zawartego w sieci krystalicznej matrycy. Ponadto zamiana jonów na większe powoduje wydłużenie komórki elementarnej wzdłuż osi *c*, na co wskazuje wzrost wartości stosunku *c/a* (patrz rysunek 13b). Obserwowane zależności są zgodne z danymi literaturowymi i wynikami moich wcześniejszych prac. Wartości literaturowe zawarte na rysunkach 13a i 13b zostały zaczerpnięty z następujących źródeł: ref. [159,154,160] dla związków z matrycą Tm Al₃(BO₃)₄, ref. [155,154,156] dla YAl₃(BO₃)₄, ref. [161,162] dla HoAl₃(BO₃)₄, ref. [154,163] dla EuAl₃(BO₃)₄, ref. [154,164] dla NbAl₃(BO₃)₄, ref. [154] dla YGa₃(BO₃)₄, ref. [165] dla HoGa₃(BO₃)₄ oraz ref. [157] dla NdGa₃(BO₃)₄. Domieszkowanie kryształów na poziomie kilku promili jonami metali albo jonami ziem rzadkich nie wpływa istotnie na zmiany parametrów sieciowych lub pozycji atomów. Małe różnice, które obserwujemy pomiędzy parametrami strukturalnymi dla podobnych związków raczej można przepisać niedoskonałości badanych kryształów. Tak samo nie zaobserwowałem wyraźnych zależności pozycji atomów przy zmianie rodzaju jonów w kryształach *RM*₃(BO₃)₄.



Rysunek 13. Zależność objętości (a) oraz stosunku *c/a* (b) boranów o strukturze typu huntyt od rozmiaru jonu ziemi rzadkiej. Dane eksperymentalne [H4 - H7], oznaczono pełnymi prostokątami, dane literaturowe oznaczono pustymi kółkami. Linia kreskowana – "guide to eye".

Pomiary tych materiałów w warunkach wysokiej temperatury wykazało, że są one fazowo i strukturalnie stabilne w całym badanym zakresie temperatur od 302 do 1083 K. Ze wzrostem temperatury na dyfraktogramach nie pojawiły się dodatkowe piki wskazujące na przemianę fazową lub rozkład materiału na inne fazy. Parametry sieciowe oraz objętości komórek elementarnych płynnie rosną wraz ze wzrostem temperatury (rysunek 14). Obserwuje się wzrost stosunku *c/a* wraz ze wzrostem temperatury co wskazuje na silną anizotropię rozszerzalności termicznej materiału ale nachylenia tych krzywych są różne dla boranów na bazie glinu w porównaniu z boranami na bazie galu. Analiza względnych zmian parametrów sieciowych z temperaturą pokazuje, że dla boranów glinowych parametr sieci *c* rośnie z temperaturą około 2,5 raza szybciej niż parametr sieci *a*, gdy dla boranów galowych około 3,5 raza. Wynik ten pokazuje wzrost anizotropii rozszerzalności termicznej dla boranów na bazie Ga w porównaniu do obserwowanej anizotropii dla boranów na bazie Al. Różnica średnich wartości współczynników rozszerzalności dla parametrów sieciowych *a* i *c* w badanym zakresie temperatur również wskazuje na anizotropię rozszerzalności. Przykładowo α_a i α_c dla EuAl₃(BO₃)₄:Tb³⁺ są równe 3,8 MK⁻¹ i 12,1 MK⁻¹. Zamiana jonu metalu powoduje nieduże zmniejszenie α_a i zwiększenie α_c dla EuGa₃(BO₃)₄:Tb³⁺ – 3,1 MK⁻¹ i 13,5 MK⁻¹. Wartości te prawie

się nie różnią przy zamianie jonu ziemi rzadkiej i wynoszą dla α_a i α_c 3,7 MK⁻¹ i 12,0 MK⁻¹ oraz 3,1 MK⁻¹ i 13,4 MK⁻¹ odpowiednio dla YAl₃(BO₃)₄ i YGa₃(BO₃)₄ domieszkowanych chromem, ponadto dla TmAl₃(BO₃)₄ : Cr wartości te są równe odpowiednio 3,47 MK⁻¹ i 12,0 MK⁻¹ α_a i α_c .



Rysunek 14. Temperaturowa zależność parametrów sieciowych boranów a(T) - (a), c(T) - (b), ich stosunku (c/a)(T) - (c) oraz objętości komórki elementarnej V(T) (d). Legenda pokazana po prawej stronie. HoGa₃(BO₃)₄ – dane literaturowe z ref. [165].

EuGa₃(BO₃)₄: 0,2% Tb - ref. [H7]
YGa₃(BO₃)₄: 0,1% Cr - ref. [H5]
YGa₃(BO₃)₄: 0,2% Er - ref. [H6]
YGa₃(BO₃)₄: 0,2% Er - ref. [H6]
EuAl₃(BO₃)₄: 0,2% Cr - ref. [H5]
EuAl₃(BO₃)₄: 0,2% Co - ref. [H4]
EuAl₃(BO₃)₄: 0,2% Tb - ref. [H7]
YAl₃(BO₃)₄: 0,1% Cr - ref. [H5]
YAl₃(BO₃)₄: 0,1% Cr - ref. [H5]
TmAl₃(BO₃)₄: 0,1% Cr - ref. [H5]
HOGa₃(BO₃)₄ - ref. [165]

Z drugiej strony zależności temperaturowe objętościowych współczynników rozszerzalności termicznej $a_v(T)$, które są pokazane na rysunku 15, dla boranów na bazie Ga i Al okazują się być identyczne w granicach błędów oszacowania-. Obliczona średnia rozszerzalność termiczna komórki elementarnej w zakresie temperatur 300 – 1073 K bez względu na bazowe składniki boranów (rodzaj metali lub ziemi rzadkiej) jest równa około 19,6 MK⁻¹ z odchyleniem ± 0,3 MK⁻¹.

W momencie publikacji większości wyników przedstawionych w tej rozprawie nie było dostępnych zawierających porównywalne wyniki. Dziś można jednak stwierdzić, że uzyskane wyniki są

porównywalne z wynikami dla HoGa₃(BO₃)₄ [165], które były opublikowane przez inną grupę w styczniu 2020 roku. W pracy tej objętościowy współczynnik rozszerzalności termicznej jest na poziomie 13,4 MK⁻¹ dla zakresu temperatur od 403 do 503 K, podczas gdy dla uzyskanych przeze mnie wyników współczynnik α_V dla boranów galowo itrowych (który maja bliski rozmiar jonów ziemi rzadkiej) jest na poziomie 17,7 MK⁻¹. Różnica ta prawdopodobnie wynika z malej ilości punktów eksperymentalnych oraz ograniczonego zakresu badanych temperatur zbadanych we wspomnianej publikacji.



Rysunek 15. Temperaturowa zmiana objętościowego współczynnika rozszerzalności cieplnej boranów glinowych i galowych.

Podsumowanie

1. Przeprowadziłem badania dyfrakcyjne, na podstawie których uzyskałem szczegółowe informacje ilościowe o właściwościach termostrukturalnych i sprężystych kryształów o strukturze typu soli kuchennej (Pb,Cd)Te. Dane te nie były wcześniej dostępne dla układu (Pb,Cd)Te – materiału termoelektrycznego na bazie PbTe. Uzyskane wyniki pokazują, jak częściowe zastąpienie jonów Pb przez jony Cd w sieci PbTe wpływa na temperaturową stabilność materiału, parametr sieciowy i jego zachowanie w szerokim zakresie temperatur. Uzyskałem unikatowe informacje o współczynniku rozszerzalności cieplnej, atomowych przemieszczenia i innych właściwościach termostrukturalnych, takich jak ściśliwość, temperatura Debye'a czy parametr Grüneisena. W szczególności pokazałem, że:

- sieć krystaliczna kryształu mieszanego (Pb,Cd)Te jest mniej sztywna niż sieć krystaliczna PbTe,

- rozszerzalność termiczna związku (Pb,Cd)Te jest wyraźnie większa niż PbTe,

- zakres stabilności materiału w temperaturach powyżej temperatury pokojowej jest niewielki,

- w wyższych temperaturach odkryłem wyjątkowe zachowanie metastabilnego roztworu stałego PbTe-CdTe, z indukowanym wzrostem temperatury wyjściem jonów Cd z pozycji kationowych w matrycy PbTe do objętości kryształu (w przedziale T=500-900 K), a następnie powrotem kadmu do podsieci kationowej matrycy PbTe (dla T>900 K), z zachowaniem temperaturowej zależności parametru sieci podobnym do zachowania matrycy.

Zasadnicze poszerzenie wiedzy na temat właściwości termostrukturalnych układu materiałowego PbTe-CdTe jest istotne dla dalszych prac nad zastosowaniem tellurku ołowiu z funkcjonalnymi podstawnikami Cd w modułach termoelektrycznych.

2. Używając współczesnych dyfrakcyjnych metod badawczych z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego, w dokładniejszy sposób , w porównaniu do poprzednich prac eksperymentalnych, dla związku α-MnTe (półprzewodnika magnetycznego wykazującego altermagnetyzm):

- wyznaczyłem temperaturową zależność parametrów sieciowych a i c w szerokim zakresie temperatur od 289 K do 1200 K,

- określiłem dokładne zachowanie parametrów sieciowych w pobliżu temperatury Neel'a,

- wyznaczyłem średnie wartości liniowych współczynników rozszerzalności cieplnej w badanym zakresie temperatur,

- wykazałem anizotropię rozszerzalności cieplnej α -MnTe w kierunku *c*, która występuje zarówno poniżej jak i powyżej T_N ,

- potwierdziłem i przeanalizowałem ilościowo częściowy rozkład fazy α -MnTe do fazy MnTe₂ o strukturze typu pirytu w temperaturze około 500 K oraz proces odwrotny w temperaturze około 1050 K.

3. Dokonałem udokładnienia parametrów struktury boranów aluminiowych i galowych domieszkowanych jonami metali i ziem rzadkich – materiałów istotnych dla źródeł laserowych. Po raz pierwszy pokazałem strukturę związków:

-EuAl₃(BO₃)₄, -TmAl₃(BO₃)₄ -YGa₃(BO₃)₄ -EuGa₃(BO₃)₄ Jako pierwszy wykonałem badania rozszerzalności termicznej boranów aluminiowych i galowych w warunkach wysokich temperatur. W badaniach tych:

- pokazałem, że objętościowa rozszerzalność cieplna marginalnie zależy od rodzaju jonu ziemi rzadkiej i jonu metali umieszczonych w matrycy boranów o strukturze typu huntytu,

- pokazałem anizotropowy charakter rozszerzalności cieplnej tych materiałów,
- wykazałem, że anizotropia boranów galowych jest większa niż boranów aluminiowych.

Inne ważne osiągnięcia naukowe

Właściwości strukturalne nadprzewodnika (La,Sr)CuO₄ z Ni.

Pokazałem ewolucję strukturalną związku La_{1,85}Sr_{0,15}Cu_{1-x}Ni_xO₄ ($0 \le x \le 0,19$) o strukturze K₂NiF₄ (S.G. *I4/mmm*) w funkcji zawartości jonów niklu [166], który reguluje właściwości nadprzewodzące w tym materiale (zanikające przy stężeniu Ni około 5%). Wcześniejsze badania dotyczące struktury LSCO domieszkowanego Ni pokazywały ewolucję parametrów sieciowych danego materiału zaledwie dla kilku wartości *x* i wykazywały znaczący rozrzut wartości. Wykorzystując rentgenowską dyfrakcję proszkową określiłem strukturę tego materiału dla ponad 15 składów z zawartością niklu od 0 do 16%. Pokazałem niemal liniowe zachowanie zmienności dla parametrów sieciowych *a* i *c* tego materiału, ich stosunku (*c/a*) oraz objętości a także obliczyłem współczynniki tych zależności dla wszystkich wspomnianych parametrów. Pokazałem, że współrzędna atomowa *z*_{O(2)} jest stała, a *z*_{La/Sr} rośnie wraz ze wzrostem zawartości niklu. Również pokazałem, że wzrost stężenia Ni w komórce elementarnej powoduje kurczenie się objętości oktaedrów (Cu/Ni)O₆ przy czym następuje zwiększanie odległości (Cu/Ni)-O(1) i zmniejszanie odległości (Cu/Ni)-O(2).

Właściwości elastyczne wanadanów ziem rzadkich

Prowadziłem również badania własności elastycznych wanadanów ziem rzadkich o strukturze typu cyrkonu (RVO_4 , gdzie R = Sc, Y, La-Lu), istotnych dla ich praktycznego zastosowania. W ramach tej aktywności naukowej uzyskałem szereg nowych ilościowych informacji na temat zachowania komórki elementarnej ortowanadanu terbu pod wysokim ciśnieniem [167]. Używając dyfrakcji rentgenowskiej *in situ*, metodą dyspersji energii, pokazałem ewolucję komórki elementarnej TbVO₄ w zakresie ciśnień do 7,28 GPa. Na podstawie otrzymanych wyników, po raz pierwszy opierając się na danych dyfrakcyjnych, wyznaczyłem zależność parametrów sieci i ich stosunku od ciśnienia. Pokazałem także anizotropię ściśliwości tego związku oraz określiłem równanie stanu typu Birch-Murnaghan badanego materiału i wyznaczyłem wartość objętościowego modułu ściśliwości i jego pochodnej ciśnieniowej. W ramach tej aktywności brałem również czynny udział w pracach dotyczących zachowywania innych tego typu związków w warunkach wysokich ciśnień, takich jak ortowanadan dysprozu [168,169] oraz ortowanadan lantanu [170].

4. Informacja o aktywności naukowej w instytucjach krajowych i zagranicznych

Moja kariera naukowa rozpoczęła się w trakcie studiów na wydziale fizyki Uniwersytetu Narodowego w Doniecku (Ukraina). Zakresem pracy naukowej było otrzymanie polikrystalicznych warstw fulerenowych na podłożach tytanowych metodami osadzania termicznego oraz określenia struktury i odporności korozyjnej tych warstw w zależności od ich grubości oraz warunków osadzania i wygrzewania w atmosferze argonowej po osadzeniu. Wyniki tych badan były podstawą mojej pracy magisterskiej pod kierownictwem dr. Antoniny Trotsan. Część wyników opisanych w prace magisterskiej została opublikowana w czasopiśmie "Izvestiya Akademii Nauk, seriya fizicheskaya" [171] w roku 2002.

Po uzyskaniu tytułu magistra podjąłem studia doktoranckie w **Instytucie Fizyki PAN** w środowiskowym laboratorium badań rentgenowskich i elektronomikroskopowych w zespole rentgenografii stosowanej (SL1.3) pod opieką prof. dr hab. Wojciecha Paszkowicza. Wykonywałem badania właściwości strukturalnych azotków galu, glinu [172,173], indu, krzemu [174] oraz germanu, w zależności od temperatury i cieśnienia, a także diamentu [174] i złota [176] jako materiałów, które mogą odgrywać rolę wzorca wewnętrznego w trakcie takich badań i podnieść dokładność otrzymanych wyników. Większość z tych badań została wykonana z użyciem promieniowania synchrotronowego we współpracy z ośrodkami zagranicznymi w Niemczach (DESY) i Danii (Technical University of Denmark). Oprócz tego wykonywałem liczne badania dyfrakcyjne w celu charakteryzacji struktury materiałów tlenkowych takich jak cienkie warstwy ZnO i ZnMnO [177-182] i wielowarstwowe układy YBa₂Cu₃O₇ / La_{1-x}Sr_xMnO₃ [183-185]; cienkich warstw metalicznych i półprzewodnikowych: W-Ti-N [186,187], Ta-Si-N [188], Fe [189], wielowarstwowych układów Cr/Gd [190]; kryształów Zn_{1-x}Mg_xSe i Zn_{1-x-y}Mg_xBe_ySe [191] w ramach współpracy z innymi oddziałami naukowymi IF PAN, Siecią Badawczą Łukasiewicz - Instytutem Mikroelektroniki i Fotoniki w Warszawie oraz Uniwersytetem Mikołaja Kopernika w Toruniu.

Po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowałem swoją działalność naukową w zespole rentgenografii stosowanej (SL1.3) pod kierownictwem **prof. dr hab. Wojciecha Paszkowicza**.

Moje zainteresowania naukowe dotyczyły badań strukturalnych materiałów w warunkach wysokich i niskich temperatur oraz wysokiego cieśnienia.

Biorąc udział w projektach naukowych, finansowanie których zostało zdobyte przez nasz zespół na synchrotronowych liniach pomiarowych w Hamburgu (**DESY, Hasylab**) zajmowałem się wyznaczeniem równania stanu politypów DyVO₄ [168,169] oraz TbVO₄ o strukturze cyrkony [167], określeniem wpływu ciśnienia na strukturalne i magnetyczne właściwości La_{1-x}Sr_xCoO₃₋₉ [192], wyznaczeniem ściśliwości związków SrSi₂O₂N₂ domieszkanego jonami europu [194,195] i CaMnO₃ [196], wyznaczeniem rozszerzalności termicznej CuInSe₂ w szerokim zakresie temperatur [193,197], określeniem termostrukturalnych i elastycznych właściwości Pb_{1-x}Cd_xTe w warunkach niskich temperatur i wysokiego ciśnienia [H1] oraz w warunkach wysokich temperatur [H2]. Te dwie ostatnie prace zostały wykonane we współpracy z **prof. dr hab. Wojciechem Szuszkiewiczem**. Również ze wsparciem prof. Szuszkiewicza zostały przeprowadzone wysokotemperaturowe badania strukturalne tellurku manganu o strukturze typu NiAs [H3].

Oprócz tego kilka projektów nasz zespól zrealizował w Uniwersytecie w Lund (Szwecja) na synchrotronie **MAX III**, gdzie przeprowadzaliśmy badania ciśnieniowe w celu określenia równania stanu behenianu srebra [198] oraz ortowanadanu lantanu o strukturze typu monazitowego [170]. Brałem też udział w badaniach ciśnieniowych [198] i wysokotemperaturowych [199] związków $Ca_9RV_7O_{28}$ (R = La, Nd, Gd) na synchrotronach **ALBA** (Hiszpania) i **ESRF** (Francja), oraz w badaniach ultraszybkich zmian struktury metali i ich stopów [201] na synchrotronie Petra (DESY, Niemcy) i z pomocą laserów na swobodnych elektronach w XFEL (Niemcy) i SwissFEL (Szwajcaria).

Odbyłem również staż badawczy w ramach programu stypendialnego CEICERES, Sincrotrone Trieste (Elettra), gdzie byłem zaangażowany w budowę laboratorium rentgenowskiego i badałem nanokryształy na bazie ZnO.

Ponadto mam współprace z ponad 16 oddziałami naukowymi i środowiskowymi laboratoriami w IFPAN. Przeprowadzałem dla nich liczne analizy struktury rożnego rodzaju materiałów polikrystalicznych, nanokrystalicznych oraz cienkich warstw metodami proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej i reflektometrii.

Najbardziej owocną była współpraca:

- z zespołem pod kierownictwem **prof. dr hab. Tomasza Storego** wykonywałem charakteryzacje struktury epitaksjalnych cienkich warstw Pb_{1-x}Sn_xSe [202], (Ge, Mn, Sn)Te [203], ferromagnetycznych układów półprzewodnikowych Ge_{1-x}Mn_xTe/PbTe//KCl [204], kryształów roztworów stałych Sn_{1-x}Mn_xTe [205] i układu PbTe-CdTe [206]. Również brałem udział w realizacji projektu badawczego NCBiR "Opracowanie technologii wytwarzania nowego typu modułów termoelektrycznych do konwersji niskoparametrycznego ciepła odpadowego na energię elektryczną" (TERMOD), wykonywałem w tym projekcie charakteryzacje materiałów metodami dyfrakcji rentgenowskiej.

- z **prof. dr hab. Wojciechem Szuszkiewiczem**, oprócz tych wspomnianych wcześniej prac, wykonywałem badania rozpraszania fononów w roztworach stałych (Pb,Cd)Te metodą nieelastycznego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego [207] oraz wykonywałem charakteryzację strukturalną kryształów roztworów stałych (Pb,Cd)Te [208-212] i cienkich warstw roztworów stałych (Hg,Cd)Te [213], dla których przeprowadzono badania anizotropii właściwości mechanicznych.

- z zespołem pod kierownictwem **dr hab. Anny Niedźwieckiej** wykonywałem badania strukturalne i fazowe konwertujących światło nanocząstek jednoskładnikowych i typu rdzeń-powłoka (ang. coreshell) na bazie związków NaYF₄ [214-217] i Gd₂O₃ [218-221] domieszkowanych jonami ziem rzadkich i metali przejściowych, oraz tlenków ZnAl₂O₄:(Er^{3+} , Yb³⁺) [222], Fe₂O₃:(Y) [223] i Y_{3-0.02-x}Er_{0.02}Yb_xAl₅O₁₂ [224].

W roku 2012 nawiązałem współprace z **Instytutem Fizyki Czeskiej Akademii Nauk** (Praga), z Zakładem Analizy Materiałów Funkcjonalnych pod kierownictwem **dr. Jana Lancoka**, a w szczególności bezpośrednio z **dr. Andrijem Prokhorovym**. Wiąże nas zainteresowanie właściwościami fizycznymi słabo zbadanych do tej pory wieloskładnikowych układów boranów glinowych i galowych z pierwiastkami ziem rzadkich są $RM_3(BO_3)_4$, gdzie R to jony pierwiastków ziem rzadkich lub Y, a M to jony Al lub Ga. W ranach tej współpracy ja zajmowałem się badaniami struktury tych materiałów oraz jej zachowaniem w warunkach wysokiej temperatury (stabilność termiczna, rozszerzalność cieplna, anizotropia rozszerzalności) [159,163,H4,H5,225,H6,226,H7]. Większość, wyników tych badań stała się podstawą obecnego postępowania habilitacyjnego.

Od 2015 roku utrzymuję stałą współprace z Narodowym Centrum Badań Jądrowych (Otwock-Świerk, Polska), z zespołem pod kierownictwem dr hab. Katarzyny Nowakowsiej-Langer, dla którego wykonuję badania struktury cienkich warstw syntetyzowanych metodą pulsacyjnego napylania magnetronowego ze zmienną częstotliwością generacji plazmy. Głównie badamy cienkie warstwy azotków miedzi [227-230], cienkie warstwy azotków glinu [231] oraz azotku molibdenu [232]. Analizowałem również strukturę i morfologię cienkich warstw metalicznych: molibdenowych [233] i wolframowych [234], stopów Fe-Cu [236] i Ni [238]. Ponadto metodami dyfrakcji rentgenowskiej charakteryzowałem cienkie warstwy TiO₂ otrzymywane metodą pulsacyjnego napylania magnetronowego o różnych stężeniach atmosfery reakcyjnej i trybów napylania [236,237].

Również w ostatnich trzech latach nawiązałem współpracę z Narodowym Uniwersytetem im. Tarasa Szewczenki w Kijowie (Ukraina). Wspólnie z grupą dr hab. Serhia Nedilko został zrealizowany projekt finansowany przez Narodową Agencje Wymiany Akademickiej (NAWA) pod tytułem "*Badania nanocząstek wanadanowych do pozyskiwania światła z promieniowania ultrafioletowego*" Celem projektu badawczego było poszukiwanie materiałów z ulepszonym pozyskiwaniem światła z promieniowania nadfioletowego (UV). Obiektami badań zostały wybrane nanocząstki ortowanadowe izowalentnie i heterowalentnie domieszkowane o formule $La_{1-x-y}Er_{x/2}Eu_{x/2}Ca_yVO_4$ ($0 \le x \le 0,3$, $0 \le y \le 0,2$), EuVO₄:xCa ($0 \le x \le 0,2$) i $La_{1-x}Sm_xVO_4$:Ca ($0,05 \le x \le 0,2$). Wymiernym rezultatem tej współpracy są dwa artykuły w czasopismach [239-241].

5. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę

Osiągnięcia dydaktyczne

Byłem promotorem pomocniczym doktorantki Houri S. Rahimi Mosafer (obroniła się w grudniu 2023 roku).

Byłem opiekunem praktykanta Mateusza Modzelewskigo studenta-magistranta Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej w okresie od 01.07.2024 do 12.07.2024.

Byłem opiekunem uczestniczki programu ZDOLNI Krajowego Funduszu na rzec Dzieci stażystki

Kornelii Gościmińskiej w okresie od 16.09.2024 do 27.09.2024.

Ponadto prowadziłem warsztaty z fizyki dla uzdolnionej młodzieży, organizowane we współpracy z Krajowym Funduszem na rzecz Dzieci (Instytut Fizyki PAN, 20.01-25.01.2014 oraz 29.01-02.02.2024).

W ramach działania w laboratorium środowiskowym wspólnie z prof. dr hab. W. Paszkowiczem opiekowałem się praktykantem, studentem czwartego roku studiów z Politechniki Warszawskiej w latach 2016-2018.

Prowadziłem indywidualne zajęcia dydaktyczne dla stażystki w SL1.3 Olgi Trubayevej z metod doświadczalnych używanych w naszym zespole.

W roku 2002 byłem wykładowcą fizyki w Technikum Budowlanym (Makeevka, Ukraina).

Osiągnięcia organizacyjne

W ramach tematyki działania środowiskowego laboratorium SL1.3 kierowałem zespołowym projektem badawczym pod nazwą "High-pressure diffraction study of selected zircon-type and scheelite-type rare-earth orthovanadates", który został zrealizowany w Hasylab w Hamburgu, Niemcy w styczniu i październiku 2012 roku.

Również kierowałem zespołowym projektem badawczym "In-situ high temperature microstructure evolution of (Ga,Mn)As" zrealizowanym w ELETTRA w Trieście, Włochy w lutym 2016.

W roku 2019 wygrałem konkurs wymiany bilateralnej naukowców między Polską a Ukrainą (NAWA) i kierowałem międzynarodowym projektem badawczym "Badania nanocząsteczek wanadanowych do pozyskiwania światła z promieniowania ultrafioletowego", we współpracy z Taras Shevchenko National University of Kyiv (projekt zakończony grudniu 2021).

Osiągnięcia popularyzujące naukę

Uczestniczyłem w dniu otwartym Instytutu Fizyki PAN, w roku 2015, 2018 oraz 2023, w ramach którego prezentowałem laboratorium krystalografii stosowanej, prowadziłem pokazy użycia dyfrakcji rentgenowskiej dla analizy struktury materiałów i analizy fazowej materiałów.

W roku 2015, w Krakowie na konferencji Panalytical Users Meeting, wygłosiłem wykład "Dyfraktometr X'Pert Pro MPD jako uniwersalne narządzie w badaniach materiałów polikrystalicznych i wielowarstwowych" w środowisku akademickich i komercyjnych użytkowników sprzętu badawczego firmy Panalytical w Krakowie.

6. Inne informacje dotyczące kariery zawodowej

Rozwój warsztatu pomiarowego.

W trakcie pobytu we Włoszech w ramach programu stypendialnego CEICERES, brałem udział w projektowaniu i budowie laboratorium Hard X-ray, a w szczególności w budowie stanowiska do badań krystalograficznych.

W Instytucie Fizyki PAN w środowiskowym laboratorium badań rentgenowskich i elektronomikroskopowych w zespole rentgenografii stosowanej (SL1.3) w ramach realizacji granatu prof. dr hab. Wojciecha Paszkowicza projektowałem, uczestniczyłem w instalacji oraz opracowywałem procedury badawcze wysokotemperaturowych technik badań *in-situ* metodą dyfrakcji proszkowej.

7. Bibliografia

- 1. Faber, K.T.; Malloy, K.J. (Eds.) *The Mechanical Properties of Semiconductors*; Academic Press: Boston, MA, USA, **1992**, Volume 37.
- 2. Zhang, X.; Zhao, L.D. J. Mater. 2015, 1, 92.
- 3. Heremans, J.P.; Jovovic, V.; Toberer, E.S.; Saramat, A.; Kurosaki, K.; Charoenphakdee, A.; Yamanaka, S.; Snyder, G.J. *Science* **2008**, *321*, 554.
- 4. Jaworski, C.M.; Wiendlocha, B.; Jovovic, V.; Heremans, J.P. Energy Environ. Sci. 2011, 4, 4155.
- 5. Tan, G.; Zhang, X.; Hao, S.; Chi, H.; Bailey, T.P.; Su, X.; Uher, C.; Dravid, V.P.; Wolverton, C.; Kanatzidis, M.G., and Appl, A.C.S. *Mater. Interfaces* 2019, *11*, 9197.
- 6. Horichok, I.V. and Parashchuk, T.O. J. Appl. Phys. 2020, 127, 055704.
- 7. Dzundza, B.; Nykyruy, L.; Parashchuk, T.; Ivakin, E.; Yavorsky, Y.; Chernyak, L.; and Dashevsky, Z. *Physica B* **2020**, *588*, 412178.
- 8. Dashevsky, Z. Lead Chalcogenides Physics and Application, ed. D. Khokhlov (*New York: Taylor & Francis*, **2003**).
- 9. Oftedal, I. Z. Phys. Chem. 1927, 128, 135.
- 10. Schlesinger, M. E. J. Phase Equilib. 1998, 19, 591.

- 11. Szuszkiewicz, W.; Hennion, B.; Witkowska, B.; Łusakowska, E.; Mycielski, A. Phys. Stat. Sol. C 2005, 2, 1141.
- Przeździecka, E.; Kamińska, E.; Dynowska, E.; Janik, E.; Batkute, R.; Dobrowolski, W. D.; Sawicki, M.; Kępa, H.; Jakieła, R.; Oleszkiewicz, M.; Kossut, J. *Phys. Stat. Sol. C* 2005, *2*, 1218.
- 13. Furdyna, J. K. J. Appl. Phys. 1988, 64, R29.
- 14. Buller, B.; Gloeckler, M.; Gupta, A.; Powell, R.; Shao, R.; Xiong, G.; Yu, M.L. and Zhao, Z. Photovoltaic Device and Methods of Forming the Same, US Pat. 20170288073 A1, **2017**.
- 15. Major, J. D.; Phillips, L. J.; Turkestani, M.; Al Bowen, L.; Whittles, T. J.; Dhanak V. R. and Durose, K. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2017, 172, 1.
- Krempaský, J.; Šmejkal, L.; D'Souza, S. W.; Hajlaoui, M.; Springholz, G.; Uhlířová, K.; Alarab, F.; Constantinou, P.C.; Strocov, V.; Usanov, D.; Pudelko, W.R.; González-Hernández, R.; Birk Hellenes, A.; Jansa, Z.; Reichlová, H.; Šobáň, Z.; Gonzalez Betancourt, R.D.; Wadley, P.; Sinova, J.; Kriegner, D.; Minár, J.; Dill, J.H.; Jungwirth, T. *Natura* 2024, 626, 517
- 17. Šmejkal, L.; Sinova, J. and Jungwirth, T. Phys. Rev. X 2022, 12, 031042
- 18. Jaque, D.; Capmany, J.; Molero, F.; García Solé, J. Appl. Phys. Lett. 1998, 73, 3659.
- 19. Dekker, P.; Davies, J.M.; Piper, J.A.; Liu, Y.; Wang, J. Opt. Commun. 2001, 195, 431.
- 20. Aloui-Lebbou, O.; Goutaudier, C.; Kubota, S.; Dujardin, C.; Cohen-Adad, M.T.; Pédrini, C.; Florian, P.; Massiot, D. *Opt. Mater.* **2001**, *16*, 77.
- 21. Li, G.; Cao, Q.; Li, Z.; Huang, Y. J. Rare Earths 2008, 26, 792.
- 22. Li, X.; Wang, Y. J. Lumin. 2007, 122–123, 1000.
- 23. Oreshonkov, A.S.; Roginskii, E.M.; Shestakov, N.P.; Gudim, I.A.; Temerov, V.L.; Nemtsev, I.V.; et al. *Materials* **2020**, *13*, 545.
- 24. Halasyamani, P.S.; Rondinelli, J.M. Nat Commun 2018, 9.
- 25. Zheng, T.; Runowski, M; Woźny, P.; Lis, S. J Alloy Compd 2020, 822.
- 26. Leonyuk N.I. Crystals 2019, 9.
- 27. Mutailipu, M.; Zhang, M.; Yang Z.H.; Pan S.L. Accounts Chem Res 2019, 52, 791.
- 28. Bergerhoff, G.B.K. Typical interatomic distances: inorganic compounds, International tables for Crystallography, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/ London, C **2004** 778.
- 29. Dynowska, E.; Szuszkiewicz, W.; Szczepanska, A.; Romanowski, P.; Dobrowolski, W.; Lathe, C.; Slynko, E.V. *Annual Report*; HASYLAB: Hamburg, Germany, **2005**, 361.
- 30. Bukała, M.; Sankowski, P.; Buczko, R.; Kacman, P. Phys. Rev. B 2012, 86, 085205.
- 31. Joseph, E.; Amouyal, Y. J. Electron. Mater. 2015, 44, 1460.
- 32. Joseph, E.; Amouyal, Y. J. Appl. Phys. 2015, 117, 175102.
- 33. Spiewak, P.; Kurzydłowski, K.J. MRS Adv. 2016, 1, 4003.
- 34. Sealy, B.J.; Crocker, A.J. J. Mater. Sci. 1973, 8, 1731.
- 35. Crocker, A.J.; Rogers, L.M. J. Phys. Colloq. 1968, 29, C4-129.
- 36. Pei, Y.; LaLonde, A.D.; Heinz, N.A.; Snyder, G.J. Adv. Energy Mater. 2012, 2, 670.
- Ahn, K.; Biswas, K.; He, J.; Chung, I.; Dravid, V.; Kanatzidis, M.G. *Energy Environ. Sci.* 2013, 6, 1529.
- 38. Sarkar, S.; Zhang, X.; Hao, S.; Hua, X.; Bailey, T.P.; Uher, C.; Wolverton, C.; Dravid, V.P.; Kanatzidis, M.G. ACS Energy Lett. 2018, 3, 2593.
- Rosenberg, A.J.; Woolley, J.C.; Nikolic, P.; Grierson, R. *Trans. Metall. Soc. AIME* 1964, 230, 342.
- 40. Kulvitit, Y.; Rolland, S.; Granger, R.; Pelletier, C.M. Rev. Phys. Appliquée 1980, 15, 1501.
- 41. Marx, R.; Range, K.J. J. Less Common Met. 1989, 155, 49.
- 42. Szot, M.; Szczerbakow, A.; Dybko, K.; Kowalczyk, L.; Smajek, E.; Domukhovski, V.; Łusakowska, E.; Dziawa, P.; Mycielski, A.; Story, T.; et al. *Acta Phys. Polon. A* **2009**, *116*, 959.
- 43. Wald, F.; Rosenberg, A.J. J. Phys. Chem. Solids 1965, 26, 1087.
- 44. Crocker, A.J. J. Mater. Sci. 1968, 3, 534.

- 45. Sealy, B.J.; Crocker, A.J. J. Mater. Sci. 1973, 8, 1247.
- 46. Qian, X.; Wu, H.; Wang, D.; Zhang, Y.; Wang, J.; Wang, G.; Wang, G.; Zheng, L.; Pennycook, S.J.; Zhao, L.D. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 1969.
- 47. Bethke, P.M.; Barton, P.B., Jr. Am. Mineral. J. Earth Planet. Mater. 1971, 56, 2034.
- 48. Tan, G.L.; Liu, L.; Wu, W. AIP Adv. 2014, 4, 067107.
- 49. ICSD Database (FIZ, Karlsruhe), Records 620316, 620315, 620322. Available online: https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/ (accessed on 21 August 2021).
- Bziz, I.; Atmani, E.H.; Fazouan, N.; Aazi, M.; Es-Smairi, A. Ab-initio study of structural, electronic and optical properties of CdS. In Proceedings of the 2019 7th International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), Agadir, Morocco, 27–30 November 2019, 1.
- 51. Knight, K.S. Can. Mineral. 2016, 54, 1493.
- 52. Liu, Y.; Ibáñez, M. Science 2021, 371, 678.
- Kastbjerg, S.; Bindzus, N.; Søndergaard, M.; Johnsen, S.; Lock, N.; Christensen, M.; Takata, M.; Spackman Brummerstedt, M.A.; Iversen, B. Adv. Funct. Mater. 2013, 23, 5477.
- 54. Wang, H.; LaLonde, A.D.; Pei, Y.; Snyder, G.J. Adv. Funct. Mater. 2013, 23, 1586.
- 55. Knight, K.S. J. Phys. Condens. Matter 2014, 26, 385403
- 56. Christensen, S.; Bindzus, N.; Sist, M.; Takata, M.; Iversen, B.B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 15874.
- 57. Szot, M.; Pfeffer, P.; Dybko, K.; Szczerbakow, A.; Kowalczyk, L.; Dziawa, P.; Minikayev, R.; Zajarniuk, T.; Piotrowski, P.; Gutowska, M.U.; et al. *Phys. Rev. Mater.* **2020**, *4*, 044605.
- 58. Tsang, Y.W.; Cohen, M.L. Phys. Rev. B 1971, 3, 1254.
- 59. Noda, Y.; Masumoto, K.; Ohba, S.; Saito, Y.; Toriumi, K.; Iwata, Y.; Shibuya, I. Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 1987, 43, 1443.
- Božin, E.S.; Malliakas, C.D.; Souvatzis, P.; Proffen, T.; Spaldin, N.A.; Kanatzidis, M.G.; Billinge, S.J. Science 2010, 330, 1660.
- Sangiorgio, B.; Bozin, E.S.; Malliakas, C.D.; Fechner, M.; Simonov, A.; Kanatzidis, M.G.; Billinge, S.J.L.; Spaldin, N.A.; Weber, T. *Phys. Rev. Mater.* 2018, *2*, 085402.
- 62. Holm, K.A.; Roth, N.; Zeuthen, C.M.; Iversen, B.B. Phys. Rev. B 2021, 103, 224302.
- 63. Male, J.P.; Hanus, R.; Snyder, G.J.; Hermann, R.P. Chem. Mater. 2021, 33, 4765.
- 64. Minikayev, E.D.; Dziawa, P.; Kami'nska, E.; Szczerbakow, A.; Trots, D.; Szuszkiewicz, W, Synchrotron Radiation. *Nat. Sci.* **2009**, *8*, 8.
- Minikayev, R.; Dynowska, E.; Story, T.; Szczerbakow, A.; Bell, A.; Trots, D.; Szuszkiewicz, W. Low-temperature expansion of metasY Pb_{1-x}Cd_xTe solid solution. In Proceedings of the IX Krajowe Sympozjum Uzytkownik [•] ów Promieniowania Synchrotronowego (KSUPS-9), Warszawa, Polska, 26–27 September **2011**.
- 66. Zhang, Y.; Ke, X.; Chen, C.; Yang, J.; Kent, P.R.C. Phys. Rev. B 2009, 80, 024304.
- 67. Skelton, J.M.; Parker, S.C.; Togo, A.; Tanaka, I.; Walsh, A. Phys. Rev. B 2014, 89, 205203.
- 68. Boukhris, N.; Meradji, H.; Korba, S.A.; Drablia, S.; Ghemid, S.; Hassan, F.E.H. *Bull. Mater. Sci.* **2014**, *37*, 1159.
- 69. Xia, Y. Appl. Phys. Lett. 2018, 113, 073901.
- 70. Lu, Y.; Sun, T.; Zhang, D.B. . Phys. Rev. B 2018, 97, 174304.
- 71. Querales-Flores, J.D.; Cao, J.; Fahy, S.; Savi'c, I. Phys. Rev. Mater. 2019, 3, 055405.
- 72. Novikova, S.I.; Abrikosov, N.K. . Fiz. Tverd. Tela Sov. Phys. Solid State 1963, 5, 1913.
- 73. Houston, B.; Strakna, R.E.; Belson, H.S. J. Appl. Phys. 1968, 39, 3913.
- 74. Cochran, W.; Cowley, R.A.; Dolling, G.; Elcombe, M.M. Proc. R. Soc. Lond. Ser. A Math. Phys. Sci. **1966**, 293, 433.

- Murphy, A.R. Thermoelectric Properties of PbTe-Based Materials Driven Near the Ferroelectric Phase Transition from First Principles. Ph.D. Thesis, University College Cork, Cork, Irland, 2017; 75.
- 76. Ghezzi, C. Phys. Status Solidi 1973, 58, 737.
- 77. Bublik, V.T. Phys. Status Solidi 1978, 45, 543.
- 78. Li, C.W.; Ma, J.; Cao, H.B.; May, A.F.; Abernathy, D.L.; Ehlers, G.; Hoffmann, C.; Wang, X.; Hong, T.; Huq, A.; et al. *Phys. Rev. B* **2014**, *90*, 214303.
- 79. Keffer, C.; Hayes, T.M.; Bienenstock, A. Phys. Rev. Lett. 1968, 21, 1676.
- 80. Keffer, C.; Hayes, T.M.; Bienenstock, A. Phys. Rev. B 1970, 2, 1966.
- 81. Chen, Y.; Ai, X.; Marianetti, C.A. Phys. Rev. Lett. 2014, 113, 105501.
- 82. Parkinson, D.; Quarrington, J. Proc. Phys. Soc. 1954, A67, 569.
- 83. El-Sharkawy, A.A.; Abou El-Azm, A.M.; Kenawy, M.I.; Hillal, A.S.; Abu-Basha, H.M. Int. J. Thermophys. 1983, 4, 261.
- 84. Jacobsen, M.K.; Liu, W.; Li, B. J. Phys. Condens. Matter 2013, 25, 365402.
- 85. Yang, Y.L. Mater. Sci. Technol. 2012, 28, 1308.
- 86. Tripathi, S.; Agarwal, R.; Singh, D. Int. J. Thermophys. 2019, 40, 1.
- 87. Naidych, B. Crystal Structure and Thermodynamic Parameters of Thin Film II-VI and IV-VI Alloys. Ph.D. Thesis, Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine, **2019**; 116. (In Ukrainian).
- 88. Öztürk, H.; Arslan, G.G.; Kürkçü, C.; Yamçıçıer, Ç. J. Electron. Mater. 2020, 49, 3089.
- Naidych, B.; Parashchuk, T.; Yaremiy, I.; Moyseyenko, M.; Kostyuk, O.; Voznyak, O.; Dashevsky, Z.; Nykyruy, L. J. Electron. Mater. 2021, 50, 580.
- 90. Zhang, M.; Tang, G.; Li, Y. ACS Omega 2021, 6, 3980.
- 91. Lin, J.C.; Hsieh, K.C.; Sharma, R.C.; Chang, Y.A. Bull. Alloy Phase Diagr. 1989, 10, 340.
- Ngai, T.L.; Marshall, D.; Sharma, R.C.; Chang, Y.A. Mon. Für Chem. Chem. Mon. 1987, 118, 277.
- 93. Liu, Y.; Zhang, L.; Yu, D. J. Electron. Mater. 2009, 38, 2033.
- 94. Fujimoto, M.; Sato, Y. Jpn. J. Appl. Phys. 1966, 5, 128.
- 95. Sealy, B.J.; Crocker, A.J. J. Mater. Sci. 1973, 8, 1737.
- 96. Gierlotka, W.; Łapsa, J.; Jendrzejczyk-Handzlik, D. J. Alloy. Compd. 2009, 479, 152.
- 97. Peters, M.C.; Doak, J.W.; Zhang, W.W.; Saal, J.E.; Olson, G.B.; Voorhees, P.W. Calphad 2017, 58, 17.
- 98. Shalvoy, R.B.; Fisher, G.B.; Stiles, P.J.. Phys. Rev. B 1977, 15, 1680.
- 99. Chattopadhyay, T.; Werner, A.; Von Schnering, H.G. . Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1984, 22, 93.
- 100. Chattopadhyay, T.; Werner, A.; Von Schnering, H.G.; Pannetier, J. *Rev. Phys. Appliquée* **1984**, *19*, 807.
- 101. Chattopadhyay, L.; von Schnering, H.G.; Grosshans, W.A.; Holzapfel, W.B. *Phys. B+C* **1986**, *139–140*, 356.
- 102. Ves, S.; Pusep, Y.A.; Syassen, K.; Cardona, M. Solid State Commun. 1989, 70, 257–260.
- 103. Rousse, G.; Klotz, S.; Saitta, A.M.; Rodriguez-Carvajal, J.; McMahon, M.I.; Couzinet, B.; Mezouar, M. Phys. Rev. B 2005, 71, 224116.
- 104. Li, Y.; Lin, C.; Li, H.; Liu, X.L.J. High Press. Res. 2013, 33, 713.
- 105. Singh, R.K.; Gupta, D.C. Phase Transit. Multinatl. J. 1995, 53, 39.
- 106. Ahuja, R. Phys. Status Solidi 2003, 235, 341.
- 107. Aguado-Puente, P.; Fahy, S.; Grüning, M. Phys. Rev. Res. 2020, 2, 043105.
- 108. Stöber, D.; Hildmann, B.O.; Böttner, H.; Schelb, S.; Bachem, K.H.; Binnewies, M. J. Cryst. *Growth* **1992**, *121*, 656.

- 109. Szczerbakow, A. . Cryst. Res. Technol. 1993, 28, K77.
- 110. Szczerbakow, A.; Durose, K.. Prog. Cryst. Growth Character. Mater. 2005, 51, 81.
- 111. Knapp, M.; Baehtz, C.; Ehrenberg, H.; Fuess, H. J. Synchrotron Radiat. 2004, 11, 328.
- 112. Paszkowicz, W.; Knapp, M.; Bähtz, C.; Minikayev, R.; Piszora, P.; Jiang, J.Z.; Bacewicz, R.J. *Alloy. Comp.* **2004**, *382*, 107.
- 113. Loopstra, B.O.; Rietveld, H.M. . Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1969, 25, 787.
- 114. Rietveld, H. . J. Appl. Crystallogr. 1969, 2, 65.
- 115. Merrill, L.; Bassett, W.A.. Rev. Sci. Instrum. 1974, 45, 290.
- 116. Sheldrick, G.M.. Acta Crystallogr. Sect. A 2008, 64, 112.
- 117. Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H. J. Appl. Crystallogr. 2009, 42, 339.
- 118. Angel, R.J.; Alvaro, M.; Gonzalez-Platas, J. Z. Für Krist. Cryst. Mater. 2014, 229, 405.
- 119. Wallace, D.C. Thermodynamics of Crystals; Dover: New York, NY, USA, 1998.
- 120. Vocadlo, L.; Knight, K.S.; Price, G.D.; Wood, I.G. Phys. Chem. Miner. 2002, 29, 132.
- 121. Ahn, K.; Han, M-.K.; He, J.; Androulakis, J.; Ballikaza, S.; Uher, C.; Dravid, V.P.; Kanatzidis, M.G. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 5227.
- 122. Querales-Flores, J.; (Tyndall National Institute, University College Cork, Cork, Ireland). Personal Communication, **2021**.
- 123. Willis, B.T.M.; Pryor, A.W. *Thermal Vibrations in Crystallography*; Cambridge University Press: London, UK, **1975**.
- 124. Nakatsuka, A.; Shimokawa, M.; Nakayama, N.; Ohtaka, O.; Arima, H.; Okube, M.; Yoshiasa, A. *Am. Mineral.* **2011**, *96*, 1593.
- 125. Inagaki, M.; Sasaki, Y.; Sakai, M. J. Mater. Sci. 1987, 22, 1657.
- 126. Zhou, J.; Wu, Y.; Chen, Z.; Nan, P.; Ge, B.; Li, W.; Pei, Y.. Small Struct. 2021, 2, 2100016.
- 127. Miller, A.J.; Saunders, G.A.; Yogurtcu, Y.K. J. Phys. C Solid State Phys. 1981, 14, 1569.
- 128. Lach-hab, M.; Papaconstantopoulos, D.A.; Meh, M.J. J. Phys. Chem. Solids 2002, 63, 833–841.
- 129. Wei, S.H.; Zunger, A. Phys. Rev. B 1997, 55, 13605.
- 130. Albanesi, E.A.; Okoye, C.M.I.; Rodriguez, C.O.; Blanca, E.L.P.; Petukhov, A.G. *Phys. Rev. B* **2000**, *61B*, 16589.
- 131. Kim, H.; Kaviany, M. Phys. Rev. B 2012, 86, 045213.
- 132. Petersen, J.E. First Principles Study of Structural, Electronic, and Mechanical Properties of Lead Selenide and Lead Telluride. Master Thesis, Master Graduate College, Texas State University, San Marcos, TX, USA, 2013.
- 133. Inoue, M.; Yagi, H.; Muratani, T.; Tatsukawa, T. J. Phys. Soc. Jpn. 1976, 40, 458.
- 134. Bevolo, A.J.; Shanks, H.R.; Eckels, D.E. Phys. Rev. B 1976, 13, 3523.
- 135. Finkenrath, H.; Franz, G.; Uhle, N. Phys. Status Solidi 1979, 95, 179.
- 136. Madelung, O., Rössler, U., Schulz, M. *Lead Telluride (PbTe)* Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, **1998**,
- 137. Morelli, D.T.; Slack, G.A. *High Thermal Conductivity Materials*; Springer: New York, NY, USA, **2006**, 37.
- 138. Wang, H.; Pei, Y.; LaLonde, A.D.; Snyder, G.J. Adv. Mater. 2011, 23, 1366.
- 139. Bauer Pereira, P.; Sergueev, I.; Gorsse, S.; Dadda, J.; Müller, E.; Hermann, R.P. *Phys. Status Solidi* **2013**, *250*, 1300.
- 140. Kemerink, G.J.; Pleiter, F. Hyperfine Interact. 1986, 30, 187.
- 141. Kong, F.; Liu, Y.; Wang, B.; Wang, Y.; Wang, L. Comput. Mater. Sci. 2012, 56, 18–24.

- 142. Zhou, C.; Yu, Y.; Lee, Y.L.; Ge, B.; Lu, W.; Cojocaru-Mirédin, O.; Im, J.; Cho, S.P.; Wuttig, M.; Shi, Z.; et al. J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 15172.
- 143. Polish patent Nr PL209889-B1, described in WUP 11/11. 2011
- 144. Paszkowicz, W.; Dynowska, E.; Peun, T.; *JCPDS-International Centre for Diffraction Data* **1997**.
- 145. Li, Y.B.; Zhang, Y.Q.; Sun, N.K.; Zhang, Q.; Li, D.; Li, J.; Zhang, Z.D. *Phys. Rev. B* 2005, 72, 193308.
- 146. Kim, B.; Kim, I.; Min, B.; Oh, M.; Park, S.; Lee, H. Electron. Mater. Lett. 2013, 9(4), 477.
- 147. Efrem D'Sa, J.B.C.; Bhobe, P.; Priolkar, K.R.; Das, A.; Paranjpe, S.K.; Prabhu, R.B.; Sarode, P.R. *J. Mag. Mag. Mat.* **2005**, 285, 267.
- 148. Greenwald, S. Acta Cryst. 1953, 6, 396.
- 149. Johnston, W.D.; Sestrich, D.E.; J. Inorganic Nucl. Chem. 1961, 19, 229.
- 150. Grønvold, F.; Kveseth, N. J.; dos Santos Marques, F.; Tichy F.J. J. Chem. Thermodyn. 1972, 4, 795.
- 151. Grazhdankina, N.P.; Gurfel', D.I. Soviet Phys. JETP 1959, 35, 631.
- 152. Kunitomi, N.; Hamaguchi, Y.; Anzai, S. J. Phys. Soc. Jap. 1963, 18, 744.
- 153. Janik, E.; Dynowska, E.; Bąk-Misiuk, J.; Leszczyński, M.; Szuszkiewicz, W.; Wojtowicz, T.; Karczewski, G.; Zakrzewski, A.K.; Kossut, J. *Thin Solid Films* **1995**, 267, 74.
- 154. Leonyuk, N.I.; Leonyuk, L.I. Prog. Cryst. Growth Char. 1995, 31, 179.
- 155. Belokoneva, E.L.; Azizov, A.V.; Leonyuk, N.I.; Simonov, M.A.; Belov, N.V. *J Struct Chem*+ **1981**, 22, 476.
- 156. Svab, E.; Beregi, E.; Fabian, M.; Meszaros, Gy. *Optical Materials* (Amsterdam, Netherlands) **2012**, *34*(8), 1473.
- 157. Belokoneva, E.L.; Alshinskaya, L.I.; Simonov, M.A.; Leonyuk, N.I.; Timchenko, T.I.; Belov, N.V. Z. Strukt. Khim. 1978, 19, 382.
- 158. Paszkowicz, W. Nucl. Instrum. Meth. A 2005, 551, 162.
- 159. Prokhorov, A.D.; Prokhorov A.A.; Chernush, L.F.; Minyakaev, R.; Dyakonov, V.P.; Szymczak H. *Phys. Status Solidi B* **2014**, *251*, 201.
- 160. Jia, G.; Tu, C.; Li, J.; You, Z.; Zhu, Z.; Wu, B. Inorganic Chemistry 2006, 45, 9326.
- 161. Chong, S.; Riley, B.J.; Nelson, Z.J.; Perry, S.N. Act. Cryst. E 2020, 76, 339.
- 162. Zhang, H.; Yu, T.; Chen, Z.; Nelson, C.S.; Bezmaternykh, L.N.; Abeykoon, A.M.M.; Tyson, T.A. Physical Review B: Cond Mat and Materials Physics 2015, 92, 1.
- 163. Prokhorov, A.D.; Zubov, E.E.; Prokhorov, A.A.; Chernush L.F.; Minyakaev R.; Dyakonov V.P.; et al. *Phys Status Solidi B* **2013**, *250*, 1331.
- 164. Hong, H.Y.-P.; Dwight, K. Materials Research Bulletin 1974, 9, 1661.
- 165. Moshkina, E.; Krylova, S.; Gudim, I.; Molokeev, M.; Temerov, V.; Pavlovskiy, M.S.; Vtyurin, A. and Krylov, A. *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 1058.
- 166. Minikayev, R.; Bezusyy, V. and Malinowski A. X-Ray Spectrometry 2015, 44(5), 389
- 167. Minikayev, R.; Paszkowicz, W.; Werner-Malentao, E.; Lathe, C.; Dabkowska, H. Acta Phys. Pol. A 2010, 117(2), 319
- 168. Paszkowicz, W.; Ermakova, O.; Lopez-Solano, J.; Mujica, A.; Munoz, A.; Minikayev, R.; Lathe, C.; Gierlotka, S.; Nikolaenko, I.; Dabkowska, H. *Acta Crystallogr. A* **2013**, *69*, S478
- 169. Paszkowicz, W.; Ermakova, O.; López-Solano, J.; Mujica, A.; Muñoz, A.; Minikayev, R.; Lathe, C.; Gierlotka, S.; Nikolaenko, I.; Dabkowska, H. *Journal Of Physics-Condensed Matter* 2014, 26, 025401
- 170. Ermakova, O.; López-Solano, J.; Minikayev, R.; Carlson, S.; Kaminska, A.; Glowacki, M.; Berkowski, M.; Mujica, A.; Muñoz, A.; Paszkowicz, W. *Acta Crystallogr. B.* **2014**, *70*(*3*), 533.
- 171. Bazhin, A.I.; Trotsan, A.N.; Lazarenko, S.V.; Chertopalov, S.V.; Minikaev, R.A.; Shalimov, A.V.; *Izv. Akad. Nauk Ser.Fiz* (in Russian) **2002**, *66*(7), 1019.

- 172. Paszkowicz,; W. Minikayev, R.; Podsiadło, S. Proc. XIX Conf. on Applied Crystallography (Kraków 1-4 Sept. 2003), ed. H.Morawiec and D.Stróż (World Scientific, Singapore 2004), 71.
- 173. Paszkowicz, W.; Podsiadło, S.; Minikayev, R. J. Alloys Compd. 2004, 382(1-2), 100.
- 174. Paszkowicz, W.; Minikayev, R.; Piszora, P.; Knapp, M.; Bähtz, C.; Recio, J.M.; Marqués, M.; Mori-Sánchez, P.; Gerward, L.; Jiang, J.Z. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*(5), 52103.
- 175. Paszkowicz, W.; Knapp, M.; Bähtz, C.; Minikayev, R.; Piszora, P.; Jiang, J.Z.; Bacewicz, R. J. Alloys Compd. 2004, 382(1-2), 107.
- 176. Paszkowicz, W.; Minikayev, R.; Piszora, P.; Knapp, M.; Baehtz, C. Acta Crystallographica A-Foundation And Advances 2008, 64, C616.
- 177. Kopalko, K.; Godlewski, M.; Domagala, J.Z.; Lusakowska, E.; Minikayev, R.; Paszkowicz, W.; Szczerbakow, A. *Chem. Mater.* 2004, *16(8)*, 1447.
- 178. Wojcik, A.; Kiecana, M.; Kopalko, K.; Godlewski, M.; Guziewicz, E.; Yatsunenko, S.; Lusakowska, E.; Minikayev, R.; Paszkowicz, W.; Swiatek K. *Acta Phys. Pol. A* **2005**, *108*(5), 915.
- 179. Wojcik, A.; Kopalko, K.; Godlewski, M.; Lusakowska, E.; Guziewicz, E.; Minikayev, R.; Paszkowicz, W.; Swiatek K.; Klepka, M.; Jakiela, R.; Kiecana, M.; Sawicki, M.; Dybko, K.; Phillips M.R. *Opt. Appl.* **2005**, *35*(*3*), 413.
- 180. Wojcik, A.; Kopalko, K.; Godlewski, M.; Guziewicz, E.; Jakiela, R.; Minikayev, R.; Paszkowicz, W. Appl. Phys. Lett. 2006, 89(5), an.05190.
- 181. Khranovskyy, V.; Minikayev, R.; Trushkin, S.; Lashkarev, G.; Lazorenko, V.; Grossner, U.; Paszkowicz, W.; Suchocki, A.; Svensson, B.G.; Yakimova, R. J. Cryst. Growth. 2007, 308, 93.
- 182. Wojcik, A.; Godlewski, M.; Guziewicz, E.; Minikayev R. and Paszkowicz, W. J. Cryst. Growth. 2008, 310, 284.
- 183. Przysłupski, P.; Komissarov, I.; Paszkowicz, W.; Dluzewski, P.; Minikayev, R.; Sawicki, M. *Phys. Rev.B* **2004**, *69*(*13*), an134428.
- 184. Przysłupski, P.; Komisarov, I.; Paszkowicz, W.; Dluzewski, P.; Minikayev, R.; Sawicki, M. J. Appl. Phys. 2004, 95(5), 2906.
- 185. Tsarou, A.; Komissarov, I.; Dluzewski, P.; Paszkowicz, W.; Minikayev, R.; Sawicki, M.; Dabrowski, B.; Kimaball, C.; Przyslupski, P. *Phys. Stat. Sol. C* **2006**, *3*(1), 81.
- 186. Kuchuk, A.V.; Kladko, V.P.; Machulin, V.F.; Piotrowska, A.; Kaminska, E.; Golaszewska, K.; Ratajczak, R.; Minikayev, R. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2004**, *8*(1), 22.
- 187. Kuchuk, A.V.; Kladko, V.P.; Lytvyn, O.S.; Piotrowska, A.; Minikayev, R.A.; Ratajczak, R. Adv. Eng. Mater. 2006, 8(3), 209.
- 188. Kuchuk, A.V.; Kladko, V.P.; Machulin, V.F.; Lytvyn, O.S.; Korchovyi, A.A.; Piotrowska, A.; Minikayev, R.A. and Jakiela, R. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* **2005**, *27*(*5*), 625.
- 189. Fronc, K.; Szuszkiewicz, W.; Ott, F.; Hennion, B.; Aleszkiewicz, M.; Chernyshova, M.; Kowalczyk, L.; Minikayev, R.; Paszkowicz, W. *Reviews on Adv. Mater. Sci.* **2004**, *8*(1), 92.
- 190. Petroutchik, A.; Baczewski, L.T.; Paszkowicz, W.; Minikayev, R.; Kaźmierczak, J.; and Ślawska-Waniewska, A.; *J. Alloy. Compd.* **2006**, *423(1-2)*, 260.
- 191. Minikayev, R.; Paszkowicz, W.; Firszt, F.; Męczyńska, H.; Marasek, A. Z. Kristalllogr. Suppl. 2006, 23(2), 511.
- 192. Pietosa, J.; Wisniewski, A.; Puzniak, R.; Fita, I.; Wojcik, M.; Paszkowicz, W.; Minikayev, R.; Nowak, J.; Lathe, C.; Kolesnik, S.; Dąbrowski, B. *Phys. Rev. B* 2009, 79(21), 214418.
- 193. Paszkowicz, W.; Piszora, P.; Minikayev, R.; Knapp, M.; Trots, D.; Firszt, F.; Bacewicz, R.; Z. *Kristallogr. Proc.* **2011**, *1*, 373.
- 194. Ermakova, O.; Paszkowicz, W.; Kaminska, A.; Barzowska, J.; Szczodrowski, K.; Grinberg, M.; Minikayev, R.; Nowakowska, M.; Carlson, S.; Li, G.; Liu, R.S.; Suchocki, A. J. Chem. Phys. 2014, 141(1), 014705.

- 195. Ermakova, O.; Paszkowicz, W.; Kaminska, A.; Barzowska, J.; Szczodrowski, K.; Grinberg, M.; Nowakowska, M.; Minikayev, R.; Liu, R.S.; Suchocki, A. Acta Crystallogr. A 2014, 70, C761.
- 196. Piętosa, J.; Paszkowicz, W.; Minikayev, R.; Nowak, J.; Lathe, C.; Martin, C. Pow. Diff. 2011, 26, 362490.
- 197. Paszkowicz, W.; Minikayev, R.; Piszora, P.; Trots, D.; Knapp, M.; Wojciechowski, T.; Bacewicz, R. App. Phys. A 2014, 116, 767.
- 198. Paszkowicz, W.; Piszora, P.; Cerenius, Y.; Carlson, S.; Minikayev, R.; Werner-Malento, E.I. *Radiat. Phys. Chem.* **2009**, *78*, 105.
- 199. Kosyl, K.M.; Paszkowicz, W.; Ermakova, O.; Wlodarczyk, D.; Suchocki, A.; Minikayev, R.; Domagala, J.Z.; Shekhovtsov, A.N.; Kosmyna, M.; Popescu, C. and Fauth, F. *Inor. Chem.* 2018, 57(21), 13115.
- 200. Paszkowicz, W.; Shekhovtsov, A.; Kosmyna, M.; Loiko, P.; Vilejshikova, E.; Minikayev, R.; Romanowski, P.; Wierzchowski, W.; Wieteska, K.; Paulmann, C.; Bryleva, E.; Belikov, K.; Fitch, A. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B* 2017, *411*, 100.
- 201. Antonowicz, J.; Zalden, P.; Sokolowski-Tinten, K.; Georgarakis, K.; Minikayev, R.; Pietnoczka, A.; Bertram, F.; Chaika, M.; Chojnacki, M.; Dluzewski, P.; Fronc, K.; Greer, A.L.; Jastrznbski, C.; Klinger, D.; Lemke, C.; Magnussen, O.M.; Murphy, B.; Perumal, K.; Ruett, U.; Warias, K.J.; Sobierajski R. *Journal of Alloys and Compounds* **2021**, 887, 61437
- 202. Polley, C.M.; Dziawa, P.; Reszka, A.; Szczerbakow, A.; Minikayev, R.; Domagala, J.Z.; Safaei, S.; Kacman, P.; Buczko, R.; Adell, J.; Berntsen, M.H.; Wojek, B.M.; Tjernberg, O.; Kowalski, B.J.; Story, T.; Balasubramanian, T. *Phys. Rev. B* 2014, *89*(7), 075317
- 203. Grochot, A.; Knoff, W.; Taliashvili, B.; Wołkanowicz, W.; Minikayev, R.; Pieniazek, A.; Łusakowska, E.; Sawicki, M.; Jantsch, W.; Story T. and Przybylinska, H. Acta Phys. Pol. A 2017, 132(2), 340.
- 204. Knoff, W.; Łusakowski, A.; Domagała, J.Z.; Minikayev, R.; Taliashvili, B.; Łusakowska, E.; Pieniążek, A.; Szczerbakow, A.; Story, T. J. Appl. Phys. 2015, 118(11), 113905.
- 205. Demchenko, I.N.; Syryanyy, Y.; Zięba, M.; Minikayev, R.; Łusakowska, E.; Wiater, M.; Konstantynov, P.; Wojtowicz, T.; Story, T. Acta Phys. Pol. A **2018**, *134*(4), 937.
- 206. Szot, M.; Pfeffer, P.; Dybko, K.; Szczerbakow, A.; Kowalczyk, L.; Dziawa, P.; Minikayev, R.; Zajarniuk, T.; Piotrowski, K.; Gutowska, M.; Szewczyk, A.; Story, T.; Zawadzki, W. *Phys.l Rev. Mat.* **2020**, *4*, 044605(12).
- 207. Kuna, R.; Minikayev, R.; Trzyna, M.; Gas, K.; Bosak, A.; Szczerbakow, A.; Petit, S.; Łażewski, J.; Szuszkiewicz, W. Acta Phys. Pol. A **2016**, *130*, 125.
- 208. Kuna, R.; Adamiak, S.; Petit, S.; Baroni, P.; Gas, K.; Minikayev, R.; Szczerbakow, A.; Łażewski, J.; Szuszkiewicz, W. Acta Phys. Pol. A **2016**, *130*, 124.
- 209. Łusakowska, E.; Adamiak, S.; Adamski, P.; Kuna, R.; Minikayev, R.; Skupinski, P.; Szczerbakow A.; and Szuszkiewicz, W. *Acta Phys. Pol. A* **2017**, *132*(2), 343.
- 210. Łusakowska, E.; Adamiak, S.; Minikayev, R.; Skupiński, P.; Szczerbakow, A.; Szuszkiewicz, W. Acta Phys. Pol. A 134(4), (2018), 941
- 211. Kuna, R.; Fabrèges, X.; Petit, S.; Minikayev, R.; Korczak, J.; Szczerbakow, A.; Szuszkiewicz, W. Acta Phys. Pol. A 2018, 134(4), 944.
- 212. Adamiak, S.; Lusakowska, E.; Dynowska, E.; Minikayev, R.; Dziawa, P.; Szczerbakow, A.; Szuszkiewicz, W. *Phys. Stat. Sol. B* **2019**, *256(6)*, 113.
- 213. Minikayev, R.; Adamiak, S.; Kazakov, A. Lusakowska, E.; Kuna, R.; Grendysa, J. Sheregii, E.M. Wojtowicz, T.; Szuszkiewicz, W. Acta Phys. Pol. A **2019**, *136*(4), 603.

- 214. Sikora, B.; Fronc, K.; Kamińska, I.; Koper, K.; Szewczyk, S.; Paterczyk, B.; Wojciechowski, T.; Sobczak, K.; Minikayev, R.; Paszkowicz, W.; Stępień,; P. Elbaum, D. Nanotechnology 2013, 24(23), 235702.
- 215. Kowalik, P.; Elbaum, D.; Mikulski, J.; Fronc, K.; Kaminska, I.; Morais, P.C.; Eduardo de Souza, P.; Barbosa Nunes, R.; Hiratsuka Veiga-Souza, F.; Gruzeł, G.; Minikayev, R.; Wojciechowski, T.; Mosiniewicz- Szablewska, E.; Szewczyk, M.; Pawlyta, M.; Sienkiewicz, A.; Łapinski, M.; Zajdel, K.; Stepien, P.; Szczepkowski, J.; Jastrzebski, W.; Frontczak-Baniewicz, M.; Paszkowicz W. and Sikora, B. *RSC Advances* 2017, 7(48), 30262.
- 216. Sikora, B.; Kowalik, P.; Mikulski, J.; Fronc, K.; Kamińska, I.; Szewczyk, M.; Konopka, A.; Zajdel, K.; Minikayev, R.; Sobczak, K.; Zaleszczyk, W.; Borodziuk, A.; Rybusiński, J.; Szczytko, J.; Sienkiewicz, T.; Wojciechowski, P.; Stępień, M.; Frontczak-Baniewicz, M.; Łapiński, G. Wilczyński,; A. Paszkowicz, W.; Twardowski A.; and Elbaum, D. *Nanoscale* 2017, 9, 14259.
- 217. Borodziuk, A.; Kowalik, P.; Duda, M.; Wojciechowski, T.; Minikayev, R.; Kalinowska, D.; Klepka, M.T.; Sobczak, K.; Kłopotowski, Ł.; Sikora, B. *Nanotechnology* 2020, 31, 465101(10).
- 218. Borodziuk, A.; Baranowski, M.; Wojciechowski, T.; Minikayev, R.; Sikora, B.; Maude, D.K.; Plochocka, P.; Kłopotowski, Ł. *Nanoscale* **2020**, *12(39)*, 20300.
- Kamińska, I.; Fronc, K.; Sikora, B.; Mouawad, M.; Siemiarczuk, A.; Szewczyk, M.; Sobczak, K.; Wojciechowski, T.; Zaleszczyk, W.; Minikayev, R.; Paszkowicz, W.; Stępień, P.; Dziawa, P.; Ciszak, K.; Piątkowski, D.; Maćkowski, S.; Kaliszewski, M.; Włodarski, M.; Młyńczak, J.; Kopczyński, K.; Łapiński, M.; Elbaum, D. *RSC Advances*, 2015, 5(95), 78361.
- 220. Kamińska, I.; Elbaum, D.; Sikora, B.; Kowalik, P.; Mikulski, J.; Felcyn, Z.; Samol, P.; Wojciechowski, T.; Minikayev, R.; Paszkowicz, W.; Zaleszczyk, W.; Szewczyk, M.; Konopka, A.; Gruzeł, G.; Pawlyta, M.; Donten, M.; Ciszak, K.; Zajdel, K.; Frontczak-Baniewicz, M.; Stępień, P.; Łapiński, M.; Wilczyński, G.; Fronc, K.; *Nanotechnology* **2018**, *29*(2), 025702.
- 221. Kaminska, I.; Wosztyl, A.; Kowalik, P.; Sikora, B.; Wojciechowski, T.; Sobczak, K.; Minikayev, R.; Zajdel, K.; Chojnacki, M.; Zaleszczyk, W.; Lysiak, K.; Paszkowicz, W.; Szczytko, J.; Baniewicz, M.; Stryczniewicz, W.; Fronc, K. *Nanotechnology* **2021**, *32*(24), an245705.
- 222. Kaminska, I.; Fronc, K.; Sikora, B.; Koper, K.; Minikayev, R.; Paszkowicz, W.; Sobczak, K.; Wojciechowski, T;. Chwastyk, M.; Reszka, A.; Kowalski, B.J.; Stepien, P.; Elbaum, D. *RSC Advances* **2014**, *4*(100), 56596.
- 223. Kowalik, P.; Mikulski, J.; Borodziuk, A.; Duda, M.; Kamińska, I.; Zajdel, K. Rybusiński, J. Szczytko, J.; Wojciechowski, T.; Sobczak, K.; Minikayev, R.; Kulpa-Greszta, M.; Pązik, R.; Grzączkowska, P.; Fronc, K.; Łapiński, M.; Frontczak-Baniewicz, M.; Sikora, B. J. Phys. Chem. C 2020, 124(19), 6871.
- 224. Kamińska, I.; Sikora, B.; Kowalik, P.; Wojciechowski, T.; Chojnacki, M.; Suchocki, A.; Paszkowicz, W.; Fronc, K.; Minikayev, R. *Nanotechnology* **2020**, *31*, 225711.
- 225. Prokhorov, A.A.; Chernush, L.F.; Minikayev, R.; Lancok, J.; Prokhorov, A.D. Acta Phys. Pol. A 2019, 136, 947.
- 226. Prokhorov, A.A.; Chernush, L.F.; Minikayev, R.; Lancok, J.; Prokhorov, A.D. Acta Phys. Pol. B 2020, 138(6), 777.
- 227. Nowakowska-Langier, K.; Chodun, R.; Minikayev, R.; Kurpaska, L.; Skowronski, L.; Strzelecki, G.W.; Okrasa, S.; Zdunek, K. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B* **2017**, *409*, 167.
- 228. Nowakowska-Langier, K.; Chodun, R.; Minikayev, R.; Okrasa, S.; Strzelecki, G.; Wicher, B.; Zdunek, K. *Thin Solid Films* **2018**, *645*, 32.

- 229. Nowakowska-Langier, K.; Chodun, R.; Minikayev, R.; Okrasa, S.; Strzelecki, G.; Wicher, B.; Zdunek, K. J. Mol. Struct. 2018, 1165, 79.
- 230. Wilczopolska, M.; Nowakowska-Langier, K.; Okrasa, S.; Skowronski, L.; Minikayev, R.; Strzelecki, G.W.; Chodun, R.; Zdunek, K. *Materials* **2021**, *14*(*10*), an2694.
- 231. Okrasa, S.; Wilczopolska, M.; Strzelecki, G.; Nowakowska-Langier, K.; Chodun, R.; Minikayev, R.; Krol, K.; Skowronski, L.; Namyslak, K.; Wicher, B.; Wiraszka, A.; Zdunek, K. *Thin Solid Films* **2021**, *735*, an138889.
- 232. Nowakowska-Langier, K.; Chodun, R.; Zdunek, K.; Minikayev, R.; and Nietubyc, R. *Mater. Sci-Poland* **2015**, *33*(*3*), 639.
- 233. Wicher, B.; Chodun, R.; Nowakowska-Langier, K.; Okrasa, S.; Trzciński, M.; Król, A.; Minikayev, R.; Skowroński, Ł.; Kurpaska, L.; Zdunek, K. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *456*, 789.
- 234. Wicher, B.; Chodun, R.; Nowakowska-Langier, K.; Okrasa, S.; Król, K.; Minikayev, R.; Strzelecki, G.; Zdunek, K. Arch. Metall. Mater. 2018, 63, 1339.
- 235. Wicher, B.; Zdunek, K.; Chodun, R.; Haj Ibrahim, S.; Kubiś, M.; Lachowski, A.; Król, K.; Jaroszewicz, J.; Minikayev, R. Nowakowska-Langier, K. *Materials & Design* 2020, 191, 108634.
- 236. Nowakowska-Langier, K.; Chodun, R.; Nietubyc, R.; Minikayev, R.; Zdunek, K. Appl. Surf. Sci. 2013, 275, 14.
- 237. Chodun, R.; Nowakowska-Langier, K.; Wicher, B.; Okrasa, S.; Minikayev, R.; Dypa, M.; Zdunek, K. *Thin Solid Films* **2021**, *728*, an138695.
- 238. Chodun, R.; Dypa, M.; Wicher, B.; Nowakowska-Langier, K.; Okrasa, S.; Minikayev, R.; Zdunek, K. *Appl. Surf. Sci.* 2022, 574, an151597.
- 239. Chukova, O.; Voitenko, T.; Rahimi Mosafer, H.S.; Nedilko, S.G.; Papadopoulos, A.; Paszkowicz, W.; Nedilko, S.A.; Stratakis, E.; Etter, M. Study of structure of defect centers in europium vanadate nanoparticles with heterovalent dopants, *IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, **2021**, NP06-1-4.
- 240. Chukova, O.; Nedilko, S.A.; Nedilko, S.G.; Voitenko, T.; Slepets, A.; Androulidaki, M.; Papadopoulos, A.; Stratakis, E.; Paszkowicz, W. J. Lumin **2022**, 242, 118587.
- 241. Chukova, O.; Nedilko, S.G.; Voitenko, T.; Minikayev, R.; Paszkowicz, W.; Stasiv, V.; Zhydachevskyy, Y.; Suchocki, A. *J Mater Sci: Mater Electron* **2023**, *34*(7), 651.

(podpis wnioskodawcy)