

17 września 2018

Warszawa, 17 września 2018 r.

dr Izabela Kudelska**Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk****Al. Lotników 32/46****Warszawa****AUTOREFERAT****Spis treści**

1. Dane personalne	3
2. Wykształcenie i uzyskane stopnie naukowe	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu	3
4. Wskaźniki bibliometryczne	4
5. Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego przedmiot habilitacji	5
5.1. Tytuł oraz lista cyklu publikacji stanowiących podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego	5
5.2. Wprowadzenie do badań będących podstawą tematyki habilitacyjnej	6
5.3. Cele pracy badawczej	11
5.4. Badania nanokrystalicznego tlenku cynku domieszkowanego magnetycznie	13
5.4.1. Nanokrystaliczne ZnO domieszkowane Fe (publikacje H2, H3, H5)	13
5.4.2. Nanokrystaliczne ZnO domieszkowane Co (publikacje H1, H4, H5)	18
5.4.3. Nanokrystaliczne ZnO domieszkowane Mn (publikacje H1, H5, H7)	21
5.5. Badania nanokrystalicznego dwutlenku cyrkonu domieszkowanego magnetycznie	25

17 września 2018

5.5.1. Nanokrystaliczne ZrO_2 domieszkowane Fe (publikacja H6)	25
5.5.2. Nanokrystaliczne ZrO_2 domieszkowane Mn (publikacja H8)	29
5.6. Podsumowanie i wnioski	31
6. Opis pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych	33
6.1. Lista publikacji niewchodzących w skład osiągnięcia	33
6.2. Monografie	36
6.3. Opis działalności naukowej niewchodzącej w skład tematyki habilitacyjnej	37
6.4. Lista publikacji pokonferencyjnych	38
6.5. Kierowanie projektami badawczymi i udział w takich projektach	39
6.6. Referaty zaproszone	39
6.7. Dorobek dydaktyczny	39
6.8. Osiągnięcia w zakresie popularyzacji nauki	40
6.9. Seminaria	40
6.10. Działalność organizacyjna	41
6.11. Staże zagraniczne	42
6.12. Budowa aparatury naukowo-badawczej	42
6.13. Działalność recenzencka	42
6.14. Prace zaprezentowane przez habilitantkę na międzynarodowych konferencjach	42
6.15. Prace zaprezentowane przez współpracowników na międzynarodowych konferencjach	45
6.16. Prace zaprezentowane przez habilitantkę podczas krajowych konferencji i warsztatów	47
6.17. Doświadczenie redakcyjne	47
7. Bibliografia	47

17 września 2018

1. Dane personalne

Imię i nazwisko: Izabela Kudelska

████████████████████
████████████████████
██
████████████████████

2. Wykształcenie i uzyskane stopnie naukowe

Doktorat	2005; doktor nauk fizycznych Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie Tytuł rozprawy doktorskiej: <i>Magnetic and transport properties of ferromagnetic semiconductor multinary alloys PbMnEuSnTe and GaMnAs</i> Promotor: prof. dr hab. Witold Dobrowolski
Wyższe	1998; magister fizyki Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki Tytuł pracy magisterskiej: <i>Magnetoptyczne i magnetyczne własności kryształów $Mg_{1-x}Mn_xTe$ o strukturze blendy cynkowej</i> Promotor: prof. dr hab. Andrzej Twardowski

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

luty 2014 do teraz	asystent, Instytut Fizyki PAN w Warszawie, Zespół Fizyki Półprzewodników Półmagnetycznych
luty 2006 – luty 2014	adiunkt, Instytut Fizyki PAN w Warszawie, Zespół Fizyki Półprzewodników Półmagnetycznych
luty 2004 – luty 2006	urlop macierzyński, wychowawczy
grudzień 2003 – luty 2004	asystent, Instytut Fizyki PAN w Warszawie, Zespół Fizyki Półprzewodników Półmagnetycznych
styczeń 1998 – listopad 2003	studia doktoranckie, Instytut Fizyki PAN w Warszawie, Zespół Fizyki Półprzewodników Półmagnetycznych

17 września 2018

W okresie od grudnia 2003 r. do lutego 2004 r. pracowałam w niepełnym wymiarze godzin (0,1 etatu). Od lutego 2004 do lutego 2006 przebywałam na urlopach: macierzyńskim, a następnie wychowawczym.

4. Wskaźniki bibliometryczne

Dorobek naukowy obejmuje 37 publikacji (pod nazwiskiem **Kuryliszyn-Kudelska** oraz panińskim **Kuryliszyn**).

Według bazy *Web of Science* na dzień 24.08.2018:

indeks Hirscha wynosi $h = 12$

liczba cytowań wynosi 776 (728 bez autocytowań)

średnia liczba cytowań na publikację: 21

Sumaryczny **Impact Factor** według listy Journal Citation Reports (JCR) wynosi **50,483**.

Prace publikowane były w recenzowanych czasopismach fizycznych, wymienionych poniżej:

Physical Review B, Applied Physics Letters, Journal of Alloys and Compounds (6 publikacji), Journal of Applied Physics, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Journal of Raman Spectroscopy, Materials Research Bulletin, Optical Materials (2 publikacje), Physica E: Low Dimensional Systems and Nanostructures, Semiconductor Science and Technology, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Physica Status Solidi A – Applications and Materials Science, Physica Status Solidi B – Basics Solid State Physics, Solid State Communications, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Journal of Superconductivity (2 publikacje), Acta Physica Polonica A (6 publikacji), Hemijska Industrija, Journal of the Korean Physical Society, Science of Sintering (2 publikacje), Magnetochemistry, Journal of Physics: Conference Series, Materials Science – Poland, AIP Conference Proceedings.

17 września 2018

5. Wskazanie osiągnięcia naukowego stanowiącego przedmiot habilitacji

5.1. Tytuł oraz lista cyklu publikacji stanowiących podstawę do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego

Osiągnięciem naukowym będącym podstawą ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego jest cykl ośmiu monotematycznych prac opublikowanych w czasopismach o międzynarodowym zasięgu zatytułowany:

„Magnetyczne nanokryształy półprzewodnikowe oparte o związki tlenkowe – własności magnetyczne i strukturalne”.

Lista publikacji wchodzących w skład cyklu:

H1 „Magnetic properties of nanocrystalline ZnO doped with MnO and CoO”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. D. Dobrowolski, Ł. Kilański, B. Hadżić, N. Romčević, D. Sibera, U. Narkiewicz, P. Dziawa, Journal of Physics: Conference Series 200, 072058-1 – 072058-4 (2010).

H2 „Nanocrystalline ZnO Doped with Fe₂O₃ – Magnetic and Structural Properties”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, B. Hadżić, D. Sibera, Ł. Kilański, N. Romčević, M. Romčević, U. Narkiewicz, W. Dobrowolski, Acta Physica Polonica A 119, 689 - 691 (2011).

H3 „Dynamic magnetic properties of ZnO nanocrystals incorporating Fe”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, B. Hadżić, D. Sibera, M. Romčević, N. Romčević, U. Narkiewicz, W. Dobrowolski, Journal of Alloys and Compounds 509, 3756 - 3759 (2011).

H4 „Magnetic properties of ZnO(Co) nanocrystals”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, B. Hadżić, D. Sibera, M. Romčević, N. Romčević, U. Narkiewicz, W. Łojkowski, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, Journal of Alloys and Compounds 561, 247 - 251 (2013).

17 września 2018

H5¹ „Transition metals in ZnO nanocrystals – magnetic and structural properties”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, M. Arciszewska, N. Romčević, M. Romčević, B. Hadžić, D. Sibera, U. Narkiewicz, W. Łojkowski, *Science of Sintering* 45, 31 - 48 (2013).

H6 „Influence of Fe doping on magnetic properties of ZrO₂ nanocrystals”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, M. Arciszewska, A. Małolepszy, M. Mazurkiewicz, L. Stobiński, A. Grabias, M. Kopcewicz, W. Paszkowicz, R. Minikayev, V. Domukhovski, N. Nedelko, W. Dobrowolski, *Journal of Alloys and Compounds* 632, 609 - 616 (2015).

H7 „Superparamagnetic and ferrimagnetic behavior of nanocrystalline ZnO(MnO)”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, M. Arciszewska, N. Romčević, M. Romčević, B. Hadžić, D. Sibera, U. Narkiewicz, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 98, 10 - 16 (2018).

H8² „Adjusting the magnetic properties of ZrO₂:Mn nanocrystals by changing hydrothermal synthesis conditions”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, M. Arciszewska, A. Małolepszy, L. Stobiński, and R. Minikayev, *Magnetochemistry*³ 4, 28-1 – 28-16 (2018).

5.2. Wprowadzenie do badań będących podstawą tematyki habilitacyjnej

Po uzyskaniu stopnia doktora zostałam zatrudniona jako adiunkt w Instytucie Fizyki PAN w Zespole Fizyki Półprzewodników Półmagnetycznych.

W tym czasie półprzewodniki tlenkowe domieszkowane magnetycznie metalami przejściowymi (TM) (m.in. ZnO, ZrO₂, TiO₂: Mn, Co, Fe, V, Ni) stały się jednymi z najbardziej intensywnie badanych materiałów, ze względu na przewidywany teoretycznie wysokotemperaturowy ferromagnetyzm. Duże zainteresowanie tą grupą materiałów spowodowane było wynikami prac teoretycznych przeprowadzonych w oparciu o model Zenera [1, 2]. Pokazano w nich, że w półprzewodnikach składających się z lekkich pierwiastków (w szczególności w ZnO) i domieszkowanych Mn wartości temperatury krytycznej Curie mogą przekroczyć 300 K. Skłoniło to wiele grup do podjęcia badań nad nowymi materiałami półprzewodników tlenkowych domieszkowanych Mn oraz innymi metalami przejściowymi.

¹ Artykuł przeglądowy.

² Artykuł zaproszony.

³ Czasopismo indeksowane w bazach: *Emerging Sources Citation Index (Web of Science)* i *Inspec (IET)*; w trakcie ewaluacji w bazie *SCIE-indexing (Web of Science)*.

17 września 2018

Począwszy od 2000 r. lawinowo wzrosła ilość prac dotyczących tej tematyki, w szczególności badań własności materiałów na bazie ZnO. Wpisując do bazy *Web of Science* hasło: „zinc oxide” otrzymuje się ponad 150 000 publikacji, które powstały w latach 2000-2018. ZnO jest szerokoprzewodnym półprzewodnikiem (o przerwie energetycznej $E_g \approx 3,3$ eV w $T = 300$ K) i o dużej energii wiązania ekscytonu (60 meV) [3]. Posiada dobre własności optoelektroniczne i piezoelektryczne, jest również materiałem nietoksycznym i biokompatybilnym [4]. ZnO zostało umieszczone na liście amerykańskiej rządowej Agencji Żywności i Leków (FDA) jako materiał bezpieczny („generally recognised as safe” GRAS) [5].

Znacząca część opublikowanych prac poświęconych ZnO dotyczy własności magnetycznych próbek domieszkowanych jonami metali przejściowych. Raportowane wyniki prac eksperymentalnych wywołały duże zainteresowanie nanoskopowymi układami magnetycznymi na bazie ZnO.

Należy podkreślić, że nieorganiczne nanomateriały magnetyczne są ważne ze względu na szereg potencjalnych zastosowań praktycznych w wielu dziedzinach, np.: biotechnologii, diagnostyce medycznej, adresowanym dostarczaniu leków, terapii antynowotworowej, nośnikach danych o dużej gęstości zapisu, magnetycznych sensorów [6-9]. Wśród nanoskopowych materiałów magnetycznych ogromnym zainteresowaniem cieszą się magnetyczne nanocząstki o własnościach superparamagnetycznych [6, 8], głównie ze względu na zastosowania w biomedycynie np. magnetycznej hipertermii. Również paramagnetyczne nano- i mikrocząstki znalazły zastosowanie – były użyte jako biosensory do wykrywania np.: komórek nowotworowych, wirusów, bakterii [10-13]. Nanocząstki tlenków żelaza, uważane za biokompatybilne i nietoksyczne, są obecnie w użyciu klinicznym np. jako czynniki kontrastowe przy obrazowaniu za pomocą rezonansu magnetycznego (MRI), w magnetycznej hipertermii, do magnetycznej separacji [14-17]. Poszukuje się także innych rozwiązań: prowadzone są badania nad zastosowaniem do biomedycyny innych magnetycznych cząstek, np. zawierających Co, Ni, Mn [18-21]. Biokompatybilność osiąga się w nich poprzez powlekanie magnetycznych nanocząstek różnymi syntetycznymi lub naturalnymi związkami.

Liczne dane literaturowe pokazują, że własności magnetyczne nanoskopowych półprzewodników tlenkowych silnie zależą od rodzaju syntezy chemicznej oraz warunków, w jakich została przeprowadzona synteza [22]. Zwraca uwagę brak zrozumienia pochodzenia obserwowanych własności magnetycznych. Raportowane były różne własności magnetyczne: wysokotemperaturowy ferromagnetyzm [23-26], niskotemperaturowy ferromagnetyzm [27], superparamagnetyzm [28, 29], paramagnetyzm Curie-Weissa [30, 31], zachowanie typu szkła spinowego [32]. Nie ma jasności co do mechanizmu oddziaływań odpowiadającego za obserwowane własności ferromagnetyczne.

17 września 2018

Autorzy sugerują, że źródłem obserwowanego wysokotemperaturowego ferromagnetyzmu [22] mogą być różne mechanizmy, np.: mieszana walencyjność jonów magnetycznych i mechanizm podwójnej wymiany, mechanizm wymiany pośredniej przez pasmo domieszkowe (model Coey'a). Wskazuje się na rolę defektów, np. luk tlenowych [22, 33]. Istnieją również dane literaturowe, które wskazują, że to obecność nanoskopowych faz tlenków magnetycznych może odpowiadać za obserwowane własności ferromagnetyczne [26, 34].

W przypadku nanoskopowych próbek domieszkowanych magnetycznie półprzewodnikowych tlenków mamy do czynienia z bardziej złożonymi układami niż w przypadku cienkich warstw, czy też próbek objętościowych. Magnetyczne własności nanocząstek magnetycznych różnią się od własności ich objętościowych odpowiedników i są uwarunkowane głównie przez efekty rozmiarowe i efekty powierzchniowe. W szczególności, jako efekt rozmiarowości, spodziewamy się zaobserwować własności superparamagnetyczne badanych materiałów. Z punktu widzenia aplikacji są to bardzo pożądane własności magnetyczne. Należy pamiętać, że zmniejszanie rozmiaru nanocząstek ma swoje konsekwencje w postaci większej ilości atomów ulokowanych na powierzchni, a więc wzroście stosunku powierzchni do objętości. Powoduje to, że efekty powierzchniowe, np. niekolinearne porządkowanie się spinów na powierzchni czy zachowania typu szkła spinowego, mają decydujący wpływ na zachowanie magnetyczne układu nanocząstek magnetycznych. Ponadto, w realnych układach nanocząstek magnetycznych obecne są oddziaływania pomiędzy nimi. Modyfikują one własności magnetyczne układu nanocząstek. Obecne są dalekozasięgowe oddziaływania dipolowe. Oddziaływania te mogą prowadzić do efektów frustracji (podobnie jak w szklach spinowych) i pojawienia się zachowania typu szkła spinowego [35, 36]. Dodatkowo, przy dużej koncentracji nanocząstek magnetycznych, kiedy bezpośrednio stykają się ze sobą, obecne będą krótkozasięgowe sprzężenia o charakterze wymiennym. Oddziaływania te również modyfikują własności układu nanocząstek [37].

Własności magnetyczne układu nanocząstek magnetycznych zależą od wielu parametrów tj.: rozmiarów oraz rozrzutu wielkości nanocząstek, kształtu nanocząstek, stopnia zaglomerowania, efektów powierzchniowych, obecności dodatkowej fazy magnetycznej. Powoduje to, że zagadnienie badania własności magnetycznych tego rodzaju układów jest zadaniem złożonym.

Część badań nad ZnO domieszkowanym metalami przejściowymi obejmuje prace nad próbkami przygotowanymi w formie cienkich warstw różnymi technologiami np.: metodą osadzania warstw atomowych (ALD), epitaksji z wiązek molekularnych (MBE), osadzania za pomocą lasera impulsowego (PLD), rozpylania magnetronowego (MS), osadzania z par chemicznych związków

17 września 2018

metaloorganicznych (MOCVD). Dla warstw, podobnie jak w przypadku nanoskopowych próbek otrzymywanych metodami syntezy chemicznej, także raportowane są różne, często sprzeczne, wyniki badań magnetycznych. Obserwuje się dla nich szereg różnych własności magnetycznych: paramagnetyczne [38-41], ferromagnetyczne [38, 42-50], superparamagnetyczne [51, 52], zachowania typu szkła spinowego [51, 53]. Zauważalne są duże rozbieżności w interpretacji obserwowanego ferromagnetyzmu. Istnieje szereg prac, w których autorzy argumentują, że za obserwowane własności ferromagnetyczne odpowiadają mechanizmy: RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) [42], podwójnej wymiany (double exchange) [42], BMP (związanego polaronu magnetycznego) [46]. Pochodzenie ferromagnetyzmu było korelowane z obecnością defektów punktowych np.: lukami tlenowymi [54], lukami cynkowymi [55]. Wskazywano na rolę granicy ziaren defektów [56] oraz naprężeń [57]. Warto zauważyć, że w wielu pracach, zwłaszcza tych pochodzących z początkowego okresu, strukturalna charakterystyka próbek opiera się głównie na klasycznych pomiarach, np. dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). W ostatnich latach stało się jasne, że za obserwowane własności ferromagnetyczne i superparamagnetyczne często odpowiedzialne są nanowytrącenia magnetycznych metali [38, 51, 52, 58] lub magnetycznych tlenków [59-61] lub/i nanocząstki zawierające dużą koncentrację jonów magnetycznych [62]. Do ustalenia pochodzenia obserwowanych własności magnetycznych konieczne jest użycie metod charakteryzacji pozwalających wykryć nawet śladowe ilości nanowytrąceń. Należy podkreślić, że standardowa charakterystyka, np. poprzez pomiary dyfrakcji rentgenowskiej jest niedostatecznie czuła by wykryć, np. śladowe ilości takich wytrąceń. Dane literaturowe pokazały, że własności magnetyczne próbek silnie zależą od rodzaju i warunków syntezy. Potrzebna jest korelacja badań magnetycznych z dokładnymi badaniami strukturalnymi, aby określić pochodzenie obserwowanych własności magnetycznych i poznać naturę oddziaływań magnetycznych w tych związkach.

Nieco mniejsze zainteresowanie niż ZnO:TM , wzbudzają własności domieszkowanego magnetycznie półprzewodnika ZrO_2 . Istotną motywacją do badań była praca teoretyczna z 2007 r. [63]. Autorzy bazując na obliczeniach struktury elektronowej *ab initio* argumentowali, że kubiczne ZrO_2 domieszkowane Mn jest ferromagnetyczne w wysokiej temperaturze, powyżej 500 K.

Dwutlenek cyrkonu ma szereg praktycznych zastosowań m.in.: w ogniwach paliwowych, czujnikach gazu, jako katalizator w procesach syntezy chemicznych, optycznych filtrów, antyrefleksyjnych powłok, jest ważnym materiałem ceramicznym [64-67]. ZrO_2 jest szerokoprzerwowym półprzewodnikiem, występuje w strukturach: jednoskośnej, tetragonalnej i kubicznej (wartość E_g dla kubicznej struktury wynosi 6,1 eV, w przypadku struktur tetragonalnej i jednoskośnej: $E_g \sim 5,87$ eV i 5,83 eV odpowiednio) [68]. Jest ważnym materiałem do zastosowań w

17 września 2018

optoelektronice. Należy podkreślić, że z punktu widzenia praktycznych zastosowań istotne jest otrzymanie ZrO_2 w dwóch krystalicznych fazach: kubicznej lub tetragonalnej – ze względu na doskonałe własności: mechaniczne, termiczne, dielektryczne [69]. ZrO_2 jest także ważnym materiałem z punktu widzenia zastosowań biomedycznych, ze względu na nietoksyczność i biokompatybilność [70]. Dwutlenek cyrkonu znalazł zastosowanie jako biomateriał w technice implantów ortopedycznych czy dentystycznych [71, 72]. Raportowano zastosowanie ZrO_2 jako biosensora w diagnostyce choroby nowotworowej [73].

W przypadku domieszkowanego metalami przejściowymi ZrO_2 , w literaturze, w porównaniu z tematyką ZnO obecnych jest zdecydowanie mniej prac. Dla nanoskopowego $\text{ZrO}_2\text{:TM}$, eksperymentalnie, podobnie jak w przypadku domieszkowanego magnetycznie ZnO , obserwuje się szereg różnych własności magnetycznych: ferromagnetycznych [74-76] czy paramagnetycznych [76-78]. Zależą one silnie, podobnie jak w przypadku ZnO , od metody i warunków przygotowywania próbek.

Również w przypadku warstw $\text{ZrO}_2\text{:TM}$ raportuje się występowanie różnych własności magnetycznych: ferromagnetycznych [79, 80] oraz paramagnetycznych [79, 81]. Wskazywano, że wyższe wartości namagnesowania otrzymuje się dla próbek domieszkowanych Mn, w porównaniu z tymi domieszkowanymi Fe i Co. Raportowano również wysokotemperaturowy ferromagnetyzm dla niedomieszkowanych warstw ZrO_2 i wiązano go z obecnością luk tlenowych [82]. Sugerowano, że za wysokotemperaturowy ferromagnetyzm, obserwowany dla warstw $\text{ZrO}_2\text{:Mn}$, odpowiadają defekty strukturalne [83].

Wymagane są dalsze systematyczne badania i niezbędna jest korelacja badań magnetycznych z dokładną charakteryzacją strukturalną. Ze względu na występujący polimorfizm, problem jest bardziej złożony niż w przypadku ZnO . W wielu pracach otrzymywano próbki, w których występuje więcej niż jedna faza krystaliczna ZrO_2 . Pokazano doświadczalnie, że domieszkując ZrO_2 metalami przejściowymi (Mn, Fe) można ustabilizować kubiczną lub tetragonalną fazę krystaliczną [84, 85]. Raportowano, że otrzymanie fazy kubicznej ZrO_2 jest kluczowe dla praktycznych zastosowań ZrO_2 , ponieważ zaobserwowano wysokotemperaturowy ferromagnetyzm jedynie dla tej fazy domieszkowanego magnetycznie ZrO_2 [80].

17 września 2018

5.3. Cele pracy badawczej

Biorąc pod uwagę ogromne zainteresowanie tematyką i wagę badań magnetycznych nanocząstek do swoich prac wybrałam domieszkowany żelazem, kobaltom oraz manganem nanokrystaliczny tlenek cynku (ZnO:Fe, Co, Mn) oraz domieszkowany żelazem oraz manganem nanokrystaliczny dwutlenek cyrkonu ($\text{ZrO}_2\text{:Fe, Mn}$).

Badane przeze mnie nanokrystaliczne próbki zostały otrzymane metodami syntezy chemicznej⁴. Należy zaznaczyć, że możliwość wykorzystania techniki syntezy chemicznej jest ważna z punktu widzenia praktycznych zastosowań. W odróżnieniu od metod wytwarzania cienkich warstw są to techniki tanie w użyciu oraz stosunkowo proste w realizacji i do zaadoptowania na większą skalę. Dają możliwość stosunkowo łatwego domieszkowania próbek, kontroli rozmiarów nanokrystalitów oraz kształtów nanokrystalitów [7, 86]. Należy podkreślić, że metody te od lat są z powodzeniem wykorzystywane do syntezy między innymi: tlenków (np. ZnO , ZrO_2 , HfO_2 , TiO_2) oraz magnetycznych cząstek (np. magnetycznych tlenków). Badane przeze mnie nanokryształy otrzymane zostały dwiema metodami: techniką współstrącania i późniejszej kalcynacji oraz metodą syntezy hydrotermalnej. Obie użyte metody syntezy cechują: niskie temperatury procesu, niskie koszty syntezy, możliwość uzyskania stosunkowo dużych ilości produktu oraz stosunkowo niski rozrzut rozmiarów nanokrystalitów. Ponadto metoda hydrotermalna daje możliwość kontroli kształtów nanokrystalitów [7, 86].

W wielu pracach dotyczących domieszkowanych magnetycznie nanoskopowych półprzewodników tlenkowych badania strukturalne opierają się głównie na klasycznych technikach badań strukturalnych, np. wyłącznie na pomiarach metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Aby poznać naturę oddziaływań magnetycznych i pochodzenie obserwowanych własności magnetycznych, ważne jest włączenie badań, które umożliwiłyby dokładniejszą charakterystykę fizyko-chemiczną.

Jednym z celów moich prac było poznanie realnej struktury badanych nanomateriałów w możliwie szerokim zakresie domieszkowania. W swoich badaniach złożonych układów magnetycznych dążyłam do uzyskania jak najpełniejszej charakterystyki fizyko-chemicznej, wyjścia

⁴ W 2007 r. nawiązałam współpracę z grupą technologiczną prof. dr hab. inż. Urszuli Narkiewicz (Zakład Technologii Chemicznej Nieorganicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie), gdzie zostały zsyntetyzowane próbki nanoskopowego ZnO domieszkowanego Fe, Co, Mn metodami kalcynacji oraz hydrotermalną. W 2011 r. rozpoczęłam współpracę z grupą dr. hab. Leszka Stobińskiego (Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie, obecnie Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej). W ramach tej współpracy zostały zsyntetyzowane nanokryształy ZrO_2 domieszkowane Fe i Mn metodą hydrotermalną.

17 września 2018

poza klasyczne metody badań strukturalnych. W tym celu, oprócz standardowych pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej⁵, prowadzone były badania metodą spektroskopii mikro-Ramana⁶. W przypadku próbek domieszkowanych żelazem pomocne okazały się pomiary metodą spektroskopii Mössbauera⁷.

Kolejnym z elementów badań było prawidłowe rozpoznanie z jakim układem magnetycznym mamy do czynienia (np. odróżnienie procesu zamrożenia od zablokowania momentów magnetycznych). Istotne było tutaj włączenie badań dynamicznych za pomocą pomiarów magnetycznych zmiennopolowych. Otrzymanie jak najpełniejszej charakterystyki magnetycznej było ważne w celu określenia natury oddziaływań magnetycznych w badanych związkach.

W przypadku badań magnetycznych kluczowe jest uzyskanie pełnej charakterystyki właściwości magnetycznych. Często autorzy wskazują na występowanie zjawiska superparamagnetyzmu jedynie w oparciu o badania magnetyczne statyczne, np. na podstawie braku istnienia histerezy w określonym zakresie temperatur oraz różnicy między krzywymi ZFC (otrzymanymi po uprzednim schłodzeniu próbki w zerowym polu magnetycznym, ang. „Zero-Field-Cooling”) i FC (otrzymanymi po uprzednim schłodzeniu próbki w odpowiednim polu magnetycznym, ang. „Field-Cooling”) dla krzywych namagnesowania [28, 87]. Tymczasem te charakterystyczne cechy obserwuje się także dla innych magnetycznych układów (np. typu szkła spinowego). W przypadku złożonych układów magnetycznych pomiary zmiennopolowe są pomocne w rozstrzygnięciu o rodzaju materiału magnetycznego.

Istotne było określenie wpływu metody syntezy na własności magnetyczne otrzymanych nanokryształów oraz ich strukturę. Zastosowanie dwóch metod syntezy chemicznej pozwoliło na porównanie otrzymanych wyników i wskazanie bardziej korzystnej metody z punktu widzenia optymalizacji własności magnetycznych badanych układów (w odniesieniu do praktycznych zastosowań). Dociekałam również, jaki jest wpływ warunków wskazanej syntezy (np. parametru pH, rodzaju użytego prekursora) na własności magnetyczne oraz strukturalne badanych materiałów. Możliwość regulowania parametrów magnetycznych takich jak np.: temperatura Curie-Weissa θ , pole koercji H_C , poprzez kontrolę warunków syntezy jest ważna z punktu widzenia zastosowań.

Istotnym celem było zbadanie wpływu rozmiarowości na własności magnetyczne i określenie czy jest możliwe otrzymanie związków o własnościach superparamagnetycznych.

⁵ Współpraca z grupą prof. dr. hab. W. Paszkowicza (Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie).

⁶ Współpraca z grupą prof. N. Romčevića (Instytut Fizyki, Uniwersytet w Belgradzie).

⁷ Współpraca z grupą prof. dr. hab. M. Kopcewicza (Instytut Technologii Materiałów Elektronowych, Warszawa).

17 września 2018

W cyklu publikacji skupiłam się na poznaniu natury oddziaływań magnetycznych w nanokrystalicznym ZnO domieszkowanym: Mn (**H1**, **H5**, **H7**), Co (**H1**, **H4**, **H5**), Fe (**H2**, **H3**, **H5**) oraz ZrO₂ domieszkowanym Fe (**H6**) i Mn (**H8**). Przeprowadziłam badania zarówno dynamicznych jak i statycznych własności magnetycznych. Przeprowadzone zostały szczegółowe oraz szeroko zakrojone badania strukturalne (pomiar dyfrakcji rentgenowskiej XRD, spektroskopii mikro-Ramana, spektroskopii Mössbauera), zbadano morfologię próbek (skaningową mikroskopią elektronową SEM, transmisyjną mikroskopią TEM, skaningową transmisyjną mikroskopią elektronową STEM).

5.4. Badania nanokrystalicznego tlenku cynku domieszkowanego magnetycznie

5.4.1. Nanokrystaliczne ZnO domieszkowane Fe (publikacje H2, H3, H5)

W czasie, w którym zajęłam się badaniami nanokrystalicznego ZnO domieszkowanego Fe, raportowane były bardzo różne wyniki badań magnetycznych próbek tego tlenku, wytwarzanych w formie warstw czy też nanostruktur. Przykładowo obserwowano: wysokotemperaturowy ferromagnetyzm [88-90], paramagnetyzm [90], superparamagnetyzm [91, 92]. Raportowano [88], że rozpuszczalność jonów Fe w sieci krystalicznej ZnO wynosi $x=0,03$ dla nanocząstek otrzymanych metodą sol-gel. Wyższe wartości rozpuszczalności ($x=0,1$) były podawane dla: warstw otrzymanych metodą pirolizy [90], nanocząstek zsyntetyzowanych metodą strącania [91] oraz nanowłókien otrzymanych metodą elektroprzędzenia [89]. W wielu pracach stosowano jedynie klasyczne metody charakteryzacji strukturalnej próbek (XRD) [90, 91]. Raportowano również, że domieszkowanie żelazem warstw ZnO nie gra praktycznie żadnej roli we wprowadzaniu magnetyzmu w otrzymanych materiałach [93]. Ponadto w przypadku wskazanego przez autorów superparamagnetycznego zachowania dla nanocząstek ZnO:Fe [91, 92] użyto jedynie stałoprądowych technik magnetycznych.

Pierwsza seria próbek nanokrystalicznego ZnO domieszkowanego Fe₂O₃ została otrzymana metodą kalcynacji (nominalna koncentracja Fe, użyta do reakcji, została przeliczona na koncentrację Fe₂O₃; konsekwentnie we wszystkich pracach dotyczących ZnO stosowano taką notację) w szerokim zakresie nominalnego składu w zakresie od 5 wt.% do 70 wt.%.

Dla tych próbek wykonałam dynamiczne badania magnetyczne, których wyniki zostały opublikowane w pracy **H2**.

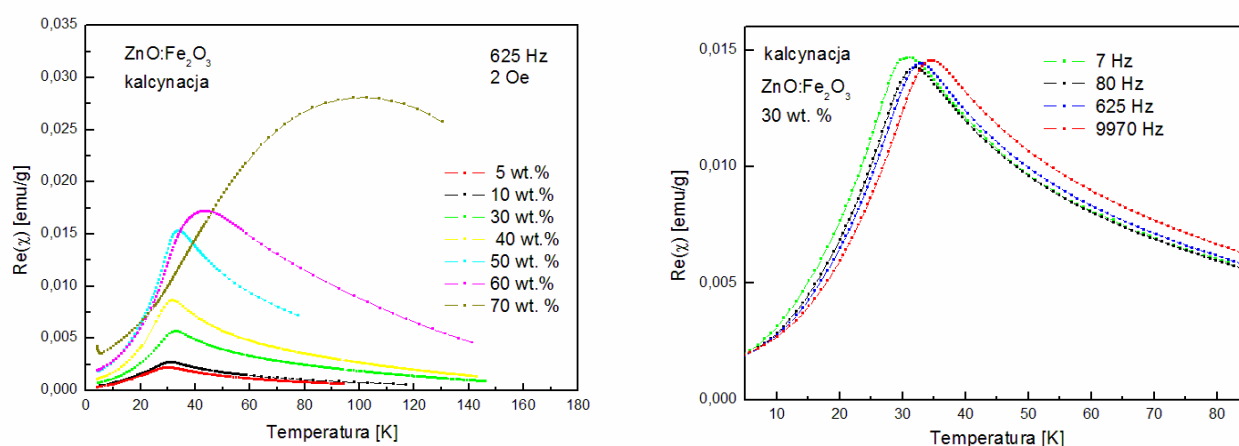
Pomiary XRD wykazały obecność dwóch faz krystalicznych: heksagonalnej ZnO oraz spinelowej ZnFe₂O₄. Intensywność pików dyfrakcyjnych spinelu ZnFe₂O₄ rośnie wraz ze wzrostem

17 września 2018

nominalnej koncentracji Fe_2O_3 . Średnia wielkość nanokrystalitów fazy ZnFe_2O_4 (wyznaczona z równania Scherrera) zawiera się w przedziale między 8 nm a 12 nm. Widma XRD oraz wyniki badań morfologii próbek zostały zaprezentowane w przeglądowej pracy **H5**.

Biorąc pod uwagę, że metoda dyfrakcji rentgenowskiej może nie być dostatecznie czuła, aby wykryć np. śladowe ilości nanoskopowych faz, zostały przeprowadzone uzupełniające badania metodą spektroskopii mikro-Ramana⁸. Potwierdziły one rezultaty otrzymane z pomiarów XRD. W pracy **H2** wykazano obecność dwóch faz: ZnO oraz ZnFe_2O_4 dla trzech badanych próbek o nominalnym składzie Fe_2O_3 : 5 wt.%, 30 wt.%, 70 wt.%.

W temperaturowej zależności części rzeczywistej zmiennopolewej podatności magnetycznej zaobserwowałam występowanie charakterystycznego szerokiego maksimum (rys. 1a). Widoczne jest przesuwanie się maksimum w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstości pola H_{AC} (rys. 1b).



Rys. 1a) Temperaturowa zależność rzeczywistej części podatności magnetycznej dla nanokrystalicznych próbek ZnO domieszkowanego Fe_2O_3 otrzymanych metodą kalcynacji; b) Przesuwanie się maksimum w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstości pola f dla próbki o nominalnej koncentracji Fe_2O_3 równej 30 wt.%. Publikacja **H2**.

⁸ Systematyczne badania spektroskopii mikro-Ramana były prowadzone równolegle do badań magnetycznych w ramach kierowanego przeze mnie projektu „Magnetyczne półprzewodnikowe nanokryształy tlenkowe – otrzymywanie i badanie własności fizycznych” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Wykazały one m.in. obecność fazy ZnO dla próbek o wysokim składzie nominalnym Fe_2O_3 (do 90 wt.%), mimo iż badania XRD nie wykazały jej obecności w tym zakresie domieszkowania [P4, P12]. Dla wszystkich badanych próbek (do 90 wt.% Fe_2O_3) zaobserwowano mody powierzchniowych optycznych fononów (SOP) pochodzące od nanokrystalitów ZnO [P4].

17 września 2018

Zachowanie takie może wskazywać na występowanie superparamagnetyzmu (SPM) powyżej temperatury blokowania T_b . Jednakże w przypadku złożonych układów magnetycznych nanocząstek, w których należy wziąć pod uwagę występowanie: aglomerowania nanocząstek, oddziaływań między nimi, efektów powierzchniowych, nie można także wykluczyć zachowania typu szkła spinowego [36, 94, 95]. Analiza przesuwania się maksimum z częstością f pozwala na odróżnienie tych dwóch różnych zachowań magnetycznych. Użytecznym kryterium jest tutaj empiryczny parametr Φ [96-98]:

$$\Phi = \Delta T_f / T_f \Delta \log_{10}(f) \quad (1),$$

gdzie T_f jest temperaturą odpowiadającą obserwowanemu maksimum, f jest częstością pola H_{AC} .

W przypadku superparamagnetycznych oddziałujących magnetycznych nanocząstek parametr Φ przyjmuje wartości w zakresie między 0,05 a 0,10, natomiast dla szkieł spinowych niższe wartości $\Phi < 0,05$ [97, 98].

Przeprowadzona analiza wykazała, że jedynie próbka najslabiej domieszkowana Fe_2O_3 (5 wt.%) wykazuje zachowanie superparamagnetyczne. Dla tej próbki parametr Φ przyjmuje wartość 0,06. Dla pozostałych badanych próbek wyznaczone wartości parametru Φ są niższe i wskazują na zachowanie typu szkła spinowego.

Ponieważ analiza dynamicznych pomiarów magnetycznych pokazała, że większość próbek otrzymanych metodą kalcynacji wykazuje własności typu szkła spinowego, podjęłam próbę zbadania nanokryształów wytworzonych inną metodą syntezy chemicznej. Celem planowanych prac było otrzymanie próbek o własnościach superparamagnetycznych. Wybrana została metoda syntezy hydrotermalnej z użyciem reaktora mikrofalowego z uwagi na niższą temperaturę syntezy oraz krótszy czas procesowania. Wyniki badań przedstawiłam w pracy **H3**. Zostały zsyntetyzowane próbki w zakresie nominalnej koncentracji Fe_2O_3 między 5 wt.% a 70 wt.%.

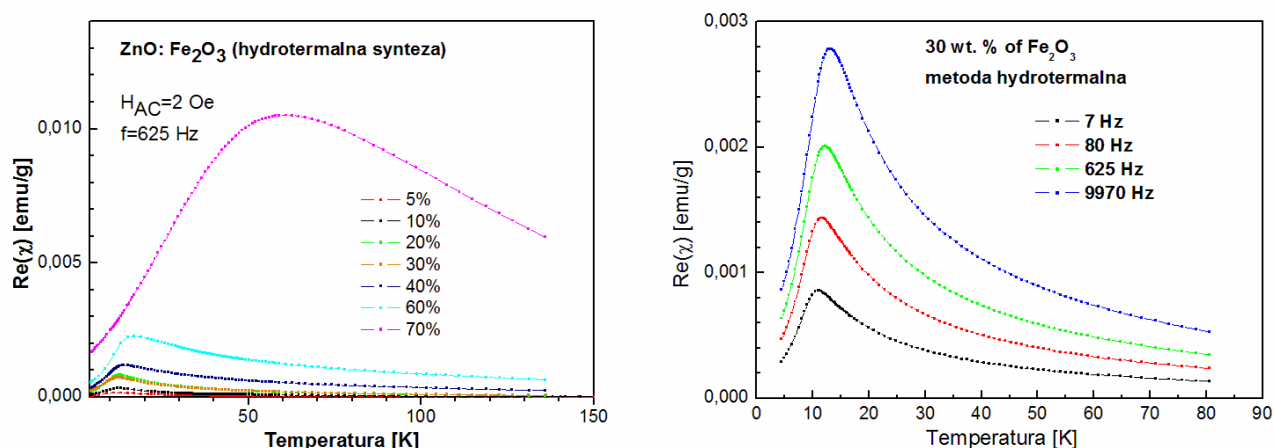
Charakteryzacja próbek metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD (widma zostały umieszczone w przeglądowej pracy **H5**) wskazała, że podobnie jak w przypadku procesu kalcynacji otrzymano dwie fazy: ZnO oraz spinelową $ZnFe_2O_4$. Rozmiar nanocząstek $ZnFe_2O_4$ był w zakresie od 8 nm do 12 nm, podobnie jak dla metody kalcynacji.

Dla porównania wyników pomiarów magnetycznych próbek otrzymanych obiema metodami, w pracy **H3** obok wyników próbek zsyntetyzowanych metodą hydrotermalną przedstawiono ponownie wyniki otrzymane dla metody kalcynacji, uzupełnione o pomiary dla próbki o nominalnym składzie 10 wt.%.

17 września 2018

Dla metody hydrotermalnej otrzymano podobną zależność temperaturową podatności AC, jak dla próbek kalcynowanych. Obserwuje się dosyć szerokie charakterystyczne maksima (rys. 2a) oraz przesuwanie się maksimum w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstości f (rys. 2b).

Wyniki $\chi_{AC}(T)$ dla wybranych częstości f otrzymane dla metody kalcynacji (w tym dla 30 wt.% – pokazane poprzednio w pracy **H3**), zostały porównane z otrzymanymi dla metody hydrotermalnej. Wartości parametru Φ (0,06-0,07) wyznaczone dla syntezy hydrotermalnej są wyższe od wartości Φ otrzymanych dla próbek kalcynowanych.



Rys. 2a) Temperaturowa zależność rzeczywistej części podatności magnetycznej dla nanokrystalicznych próbek ZnO domieszkowanych Fe_2O_3 otrzymanych metodą hydrotermalną; b) Przesuwanie się maksimum w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstości f dla próbki o nominalnej koncentracji Fe_2O_3 równej 30 wt.%. Publikacja **H3**.

W pracy **H3** użyłam dodatkowo fenomenologicznego modelu Vogela-Fulchera (VF) [97-102]. Reguła Vogela-Fulchera jest modyfikacją prawa Arrheniusa:

$$f = f_0 \exp[-E_a/k_B(T_f - T_0)] \quad (2),$$

gdzie T_f jest temperaturą odpowiadającą obserwowanemu maksimum, f_0 jest tak zwanym współczynnikiem przedwykładniczym, E_a jest wysokością bariery energetycznej pojedynczej cząstki, T_0 jest parametrem, który określa siłę oddziaływań między momentami magnetycznymi cząstek. Fenomenologiczny parametr T_0 jest wykorzystywany do szacunkowego porównania siły oddziaływań w różnych materiałach.

Reguła VF jest użyteczna do porównania zależności T_f od f dla układów superparamagnetycznych i typu szkła spinowego poprzez współczynnik $(T_f - T_0)/T_f$. W przypadku małych oddziałujących cząsteczek (superparamagnetycznych) raportuje się wartości współczynnika $(T_f - T_0)/T_f$ w zakresie: 0,25-1,0.

17 września 2018

W przypadku próbek otrzymanych metodą hydrotermalną otrzymałam wartości powyższego współczynnika w zakresie: 0,6-0,7. Przeprowadziłam analizę również dla próbek otrzymanych metodą kalcynacji, wykazała ona niższe wartości tego współczynnika. Dla próbki domieszkowanej nominalnie 5 wt.% Fe_2O_3 otrzymałam wartość powyższego współczynnika równą 0,5. W przypadku pozostałych badanych próbek kalcynowanych, o wyższym nominalnym składzie Fe_2O_3 , otrzymałam niższe wartości współczynnika: w zakresie od 0,3 do 0,4. Wyniki przeprowadzonej powyżej analizy są zatem zgodne z uzyskanymi w efekcie analizy przy pomocy kryterium Φ .

Obie zastosowane analizy wskazują jednoznacznie, że optymalną z punktu widzenia własności magnetycznych jest metoda syntezy hydrotermalnej. Prowadzi ona do otrzymania superparamagnetycznego zachowania układów nanocząstek ZnO z Fe.

Wyniki strukturalne wskazywały, że za otrzymane własności magnetyczne dla próbek otrzymanych przy użyciu obu metod syntezy odpowiada nanokrystaliczna faza ZnFe_2O_4 . Objętościowy ZnFe_2O_4 jest materiałem antyferromagnetycznym ($T_N \sim 10$ K). Raportowano ferromagnetyczne zachowanie dla nanocząstek ZnFe_2O_4 otrzymanych metodą termicznej dekompozycji [103]. Warto zaznaczyć, że superparamagnetyczne zachowanie obserwuje się nie tylko dla cząstek ferromagnetycznych. Warunkiem wystarczającym jest, aby magnetyczne nanocząstki posiadały niezerowy wypadkowy moment magnetyczny (np. gdy moment magnetyczny dwóch podsieci jest różny).

Szersze porównanie własności strukturalnych oraz morfologii próbek dla obu metod syntezy chemicznej zostało przedstawione w pracy **H5**. Publikacja ta jest pracą przeglądową, w której zebrałam wyniki badań magnetycznych i strukturalnych otrzymanych do 2013 roku. W pracy tej wyniki badań magnetycznych z pracy **H3** uzupełnione zostały badaniami strukturalnymi oraz badaniami morfologii⁹. Pozwoliły one odpowiedzieć na pytanie: dlaczego zastosowane dwie różne metody syntezy prowadzą do istotnie różnych własności magnetycznych.

Porównanie widm XRD dla obu metod w pracy **H5** prowadzi do wniosku, że w przypadku syntezy hydrotermalnej obserwuje się większą zawartość fazy ZnO. Przykładowo dla próbek domieszkowanych nominalnie 50 wt.% Fe_2O_3 , w przypadku syntezy metodą kalcynacji piki pochodzące od ZnO są zdecydowanie mniej rozpoznawalne niż w przypadku syntezy hydrotermalnej.

Powtórzone w pracy widmo mikro-Ramana dla próbki kalcynowanej o nominalnym składzie 5 wt.% zostało uzupełnione o dokładniejszą analizę w zakresie spektralnym poniżej 400 cm^{-1} . Wyniki te ponownie potwierdziły obecność dwóch opisanych powyżej faz.

⁹ W ramach projektu badawczego, którym kierowałam od 2011 r.

17 września 2018

W pracy **H5** pokazane zostały wyniki badań SEM dla próbek otrzymanych dwiema metodami syntezy (trzy próbki o nominalnym składzie Fe_2O_3 : 10 wt.%, 30 wt.% oraz 70 wt.%). Zaobserwowałam dwa rodzaje morfologii: większe oraz mniejsze sferoidalne aglomeraty. W przypadku syntezy metodą kalcynacji, próbki są bardziej zaglomerowane oraz obserwuje się bardziej niejednorodną morfologię próbek. Dla obu metod, wraz ze wzrostem nominalnego składu Fe_2O_3 obserwuje się mniejsze aglomeraty.

Przeprowadzono również badania morfologii metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) dla próbek wytwarzanych obiema metodami. Na obrazach TEM widoczne są nanokrystality o mniejszych rozmiarach niż aglomeraty widoczne w mikroskopii SEM. Obserwowane są dwie morfologie: heksagonalne nanokrystality oraz mniejsze – sferoidalne nanokrystality. Założono, że heksagonalne nanokrystality odpowiadają fazie ZnO , natomiast mniejsze sferoidalne odpowiadają fazie ZnFe_2O_4 .

Wykonane badania wskazują, że za obserwowane zachowanie typu szkła spinowego, zamiast oczekiwanego zachowania superparamagnetycznego, odpowiada większy stopień aglomeracji nanocząstek magnetycznych oraz mniejsza ilość fazy ZnO otrzymane w metodzie kalcynacji. W przypadku próbek otrzymanych metodą hydrotermalną, mniejszy stopień zaglomerowania nanokrystalitów, a co za tym idzie ograniczenie wpływu krótkozasięgowych oddziaływań między magnetycznymi nanocząstkami, pozwoliło na obserwację superparamagnetyzmu. W przypadku metody kalcynacji zachowanie superparamagnetyczne zaobserwowałam jedynie dla próbki o najniższej zawartości obcej fazy ZnFe_2O_4 oraz najwyższej zawartości fazy ZnO . Niska koncentracja nanocząstek magnetycznych, a co za tym idzie ograniczenie bezpośredniego stykania się ze sobą magnetycznych nanocząstek, umożliwiła obserwację superparamagnetyzmu.

5.4.2. Nanokrystaliczne ZnO domieszkowane Co (publikacje H1, H4, H5)

W przypadku ZnO domieszkowanego Co w literaturze raportuje się różne wartości rozpuszczalności. Stwierdzono, że wynosi ona $x=0,1$ zarówno dla warstw otrzymanych metodą PLD [104], jak i dla nanocząstek zsyntetyzowanych metodą mikrofalową [105]. Nieco wyższą wartość ($x=0,12$) wyznaczono dla warstw przygotowanych metodą sol-gel [58]. W zależności od sposobu przygotowania próbek obserwuje się różne własności magnetyczne, zarówno dla warstw, jak i dla nanoskopowych próbek. Przykładowo raportowano: wysokotemperaturowy ferromagnetyzm [22, 52, 106], paramagnetyzm [22, 107], antyferromagnetyczne oddziaływania [22, 51, 104], szkło spinowe [51], superparamagnetyzm [51, 52]. W pracach autorzy często korzystają jedynie ze standardowych metod charakteryzacji (XRD) [108]. Raportowano, że za obserwowane własności magnetyczne

17 września 2018

często odpowiedzialne są nanoskopowe krystality metalicznego Co lub tlenków kobaltu [22, 51, 52, 58].

Początkowo badałam próbki ZnO domieszkowane Co otrzymane metodą kalcynacji. Została zsyntetyzowana seria próbek nanokrystalicznego ZnO domieszkowanego CoO (nominalna koncentracja Co, użyta do reakcji, została przeliczona na koncentrację CoO) w szerokim zakresie składów: pomiędzy 5 wt.% a 95 wt.%.

Wyniki wstępnych badań zostały zebrane w pracy **H1**. Pomiary XRD wykazały obecność dwóch faz krystalicznych: ZnO (średni rozmiar nanokrystalitów w zakresie od 43 nm do 156 nm) oraz Co₃O₄ (średni rozmiar w zakresie od 14 nm do 55 nm). Widma XRD zostały zaprezentowane w pracy **H4**.

Wykonane pomiary podatności AC w funkcji temperatury (w zakresie między 4,2 K a 150 K) dla czterech próbek o zawartości CoO: 10 wt.%, 30 wt.%, 40 wt.% oraz 80 wt.% wykazały obecność paramagnetyzmu typu Curie-Weissa.

Dla wszystkich próbek otrzymałam liniową zależność odwrotności podatności magnetycznej w funkcji temperatury, do której dopasowałam prawo Curie-Weissa:

$$\chi = C / (T - \theta), \quad (3)$$

gdzie C jest stałą Curie, θ jest temperaturą Curie-Weissa.

Otrzymane ujemne wartości θ : od -4,4 K (dla nominalnej koncentracji CoO równej 10 wt.%) do -27 K (dla nominalnej koncentracji CoO równej 80 wt.%) pokazały, że w próbkach dominują oddziaływania antyferromagnetyczne.

Następnie podjęte zostały badania próbek otrzymanych metodą hydrotermalną. Celem prac było uzyskanie próbek, w których dominowałyby oddziaływania ferromagnetyczne. Została zsyntetyzowana seria nanokrystalicznych próbek w zakresie nominalnego składu CoO od 5 wt.% do 60 wt.%¹⁰. Prowadzone badania pozwoliły na porównanie wpływu syntezy na wyniki badań magnetycznych, strukturalnych i morfologii próbek. Na bazie tych wyników powstały prace **H4** i **H5**.

W przypadku próbek kalcynowanych badania XRD pokazały (praca **H4**), że wraz ze wzrostem nominalnej koncentracji CoO maleje zawartość nanokrystalicznej fazy ZnO, a rośnie zawartość magnetycznej fazy Co₃O₄. Widma mikro-Ramana¹¹ zaobserwowane dla dwóch próbek o

¹⁰ Badania prowadzone były w ramach kierowanego przeze mnie projektu: „Magnetyczne półprzewodnikowe nanokryształy tlenkowe – otrzymywanie i badanie własności fizycznych” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

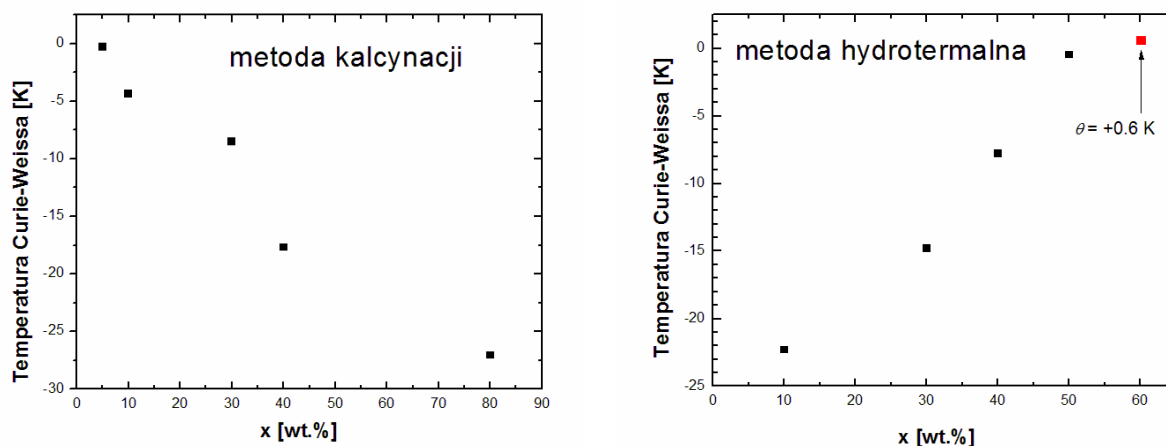
¹¹ Systematyczne badania [P6, P9] spektroskopii Ramana były prowadzone równolegle do badań magnetycznych w ramach kierowanego przeze mnie projektu. W przypadku kalcynacji wykazały one obecność faz: Co₃O₄ oraz ZnO w

17 września 2018

nominalnej koncentracji CoO: 5 wt.% oraz 50 wt.% potwierdziły obecność dwóch faz: heksagonalnej ZnO oraz magnetycznej Co₃O₄.

Dla próbek otrzymanych metodą hydrotermalną stwierdzono obecność fazy heksagonalnej ZnO (wielkość nanokrystalitów w zakresie od 64 nm do 300 nm) oraz fazy ZnCo₂O₄ (wielkość nanokrystalitów w zakresie od 33 nm do 77 nm). Podobnie jak w przypadku metody kalcynacji, zawartość fazy ZnO maleje wraz z nominalną koncentracją CoO, natomiast zawartość ZnCo₂O₄ rośnie wraz z nominalnym składem CoO. Pomiary spektroskopii mikro-Ramana¹² (dla próbek o nominalnym składzie: 5 wt.% oraz 50 wt.%) potwierdziły, że w próbkach obecne są dwie wyżej wymienione fazy krystaliczne.

W pracy **H4** uzupełniłam pomiary podatności magnetycznej AC dla próbek kalcynowanych o wyniki dla próbki o najniższej nominalnej koncentracji CoO: 5 wt. %, dla której otrzymałam ujemną wartość temperatury Curie-Weissa θ równą -0,3 K. Dla pozostałych próbek, aby zmniejszyć rozrzut punktów eksperymentalnych, wykonałam ponownie kilkakrotnie pomiary, a następnie je uśredniłam. Rys. 3a prezentuje wyznaczoną silną zależność temperatury Curie-Weissa θ od nominalnego składu CoO: bezwzględne wartości θ rosną wraz ze wzrostem nominalnego składu (realnie w próbkach rośnie zawartość magnetycznej nanokrystalicznej fazy Co₃O₄).



Rys. 3 Zależność temperatury Curie-Weissa θ od nominalnej koncentracji CoO (x) dla próbek otrzymanych: a) metodą kalcynacji, b) metodą hydrotermalną. Publikacja **H4**.

zakresie nominalnego składu do 90 wt.%. Dla wszystkich badanych próbek (do 90 wt.% CoO) zaobserwowano ponadto mody powierzchniowych optycznych fononów (SOP) pochodzące od nanokrystalitów ZnO.

¹² Prowadzone równoległe pomiary Ramana wykazały obecność fazy ZnO oraz ZnCo₂O₄ dla wszystkich próbek [P9].

17 września 2018

Objętościowe Co_3O_4 jest antyferromagnetykiem ($T_N = 40$ K). W przypadku nanokrystalicznej fazy Co_3O_4 , w literaturze obserwuje się: antyferromagnetyzm (z niższą $T_N = 26$ K) [109] lub superparamagnetyzm [110, 111].

Paramagnetyzm Curie-Weissa zaobserwowałam również dla próbek otrzymanych metodą hydrotermalną. Odnotowałam odwrotną zależność temperatury Curie-Weissa od nominalnego składu CoO. Bezwzględna wartość temperatury Curie-Weissa maleje wraz z nominalnym składem CoO (realnie wraz ze wzrostem zawartości magnetycznej fazy ZnCo_2O_4) (rys. 3b).

Dla próbki o najwyższej nominalnej koncentracji CoO (60 wt.%) otrzymałam dodatnią temperaturę Curie-Weissa. Oznacza to, że w próbce dominują ferromagnetyczne oddziaływania.

W literaturze raportowano zarówno dodatnie, jak i ujemne temperatury Curie-Weissa dla cienkich warstw ZnCo_2O_4 , w zależności od sposobu przygotowania próbek [112].

Porównanie wyników dla obu metod syntezy prowadzi do wniosku, że za własności magnetyczne i dwie różne tendencje obserwowane dla otrzymanych próbek odpowiedzialne są dwie różne fazy magnetyczne. Istnieje zatem możliwość kontroli rodzaju dominujących oddziaływań poprzez zmianę warunków syntezy.

Dla próbki zsyntetyzowanej metodą hydrotermalną o najniższej nominalnej koncentracji CoO: 5 wt.%, a więc najniższej zawartości ZnCo_2O_4 i najwyższej ZnO, zaobserwowałam superparamagnetyczne zachowanie. Wskazuje na to analiza temperaturowej zależności zmiennopolewej podatności magnetycznej dla kilku częstości pola f (wartość parametru Φ równa 0,06).

Praca przeglądowa **H5** zawiera opracowanie dotychczas zebranych wyników strukturalnych i magnetycznych. Praca ta została uzupełniona o badania morfologii próbek. Zostały wykonane pomiary SEM, które wskazały na wysoką aglomerację nanokrystalitów.

W jednej spośród próbek otrzymanych metodą hydrotermalną o nominalnym składzie 60 wt.% CoO zaobserwowano dominowanie oddziaływań ferromagnetycznych. Występowanie tych oddziaływań jest związane z obecnością nanoskopowej fazy ZnCo_2O_4 .

5.4.3. Nanokrystaliczne ZnO domieszkowane Mn (publikacje H1, H5, H7)

W swoich pracach zajęłam się również badaniem nanokrystalicznego ZnO domieszkowanego manganem.

17 września 2018

W przypadku ZnO domieszkowanego Mn raportowano początkowo stosunkowo wysokie wartości rozpuszczalności, nawet do $x=0,36$, dla warstw otrzymanych techniką PLD [113]. W tym przypadku próbki były scharakteryzowane strukturalnie jedynie techniką XRD. W literaturze wskazywane też były niższe wartości rozpuszczalności: $x=0,07$ dla warstw otrzymanych techniką RFS [39], $x=0,05$ dla nanocząstek otrzymanych metodą sol-gel [33] oraz metodą hydrotermalną [114], $x=0,01$ dla cząsteczek otrzymanych metodą sol-gel [28]. Raportowano szereg różnych własności magnetycznych: paramagnetyczne [32, 39, 115], szkło spinowe [32, 113, 115], wysokotemperaturowy ferromagnetyzm [33, 114, 115], superparamagnetyzm [28, 87]. Wskazywano, że za własności magnetyczne odpowiadają nanoskopowe magnetyczne fazy [26, 34]. W pracach, w których wskazywano na zachowanie superparamagnetyczne nanoskopowych próbek [28, 87] korzystano jedynie z pomiarów magnetycznych stałoprądowych.

Metodą kalcynacji została zsyntetyzowana seria próbek ZnO domieszkowanego MnO (nominalna koncentracja Mn, użyta do reakcji została przeliczona na koncentrację MnO) w szerokim zakresie składu pomiędzy 5 wt.% a 95 wt.%.

W pracy **H1** zostały wykonane pierwsze wstępne pomiary strukturalne i magnetyczne. Pomiary XRD wykazały obecność w próbkach aż czterech faz krystalicznych: ZnO (w zakresie do 50 wt.% nominalnego składu Mn), ZnMnO_3 (w zakresie do 50 wt.%) oraz dla wyższych składów Zn_2MnO_4 (50 wt.% i 60 wt.%) i Mn_3O_4 (powyżej 50 wt.%). Została wyznaczona średnia wielkość nanokrystalitów: dla fazy ZnMnO_3 wyniosła ona między 9 nm a 13 nm, dla fazy Mn_3O_4 między 24 nm a 47 nm. Widma XRD zostały zamieszczone w przeglądowej pracy **H5**.

Przeprowadziłam wstępne pomiary zmiennopolewej podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla większości badanych próbek. Dla próbki o nominalnej koncentracji MnO równej 30 wt.% wykonałam dodatkowo pomiar namagnesowania w funkcji temperatury za pomocą magnetometru typu SQUID (krzywe FC oraz ZFC). Wstępne wyniki magnetyczne pokazały występowanie charakterystycznego piku w przebiegu temperaturowej zależności podatności magnetycznej oraz występowanie rozbieżności pomiędzy krzywymi FC i ZFC w zależności namagnesowania od temperatury poniżej nominalnej koncentracji MnO równej 50 wt.%. Wyniki te sugerowały możliwość występowania zachowania superparamagnetycznego. Z kolei dla najsilniej domieszkowanych próbek zaobserwowałam występowanie w zależności $\chi_{AC}(T)$ charakterystycznego dla ferrimagnetyka Mn_3O_4 maksimum, w temperaturze około 43 K.

W pracy przeglądowej **H5** pokazane zostały widma XRD: zaznaczono piki pochodzące od zaobserwowanych faz krystalicznych: ZnO, ZnMnO_3 , ZnMn_2O_4 , Mn_3O_4 . Wykonane zostały pomiary spektroskopii mikro-Ramana dla czterech próbek o nominalnej koncentracji MnO: 5wt.%, 30 wt.%,

17 września 2018

70 wt.%, 95 wt.%. Potwierdziły one obecność faz krystalicznych zaobserwowanych w pomiarach XRD. Dla dwóch próbek o najwyższym składzie: 70 wt.%, 95 wt.% wykazały również obecność piątej fazy krystalicznej (nie wykrytej przez pomiary XRD): MnO. Badania morfologii metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) wykazały występowanie dwóch morfologii: mniejszych sferoidalnych nanokrystalitów oraz większych heksagonalnych.

W pracy **H5** wyniki zmiennopolowej podatności magnetycznej zostały uzupełnione o badania dla próbki o nominalnej koncentracji MnO równej 30 wt.%.

Dalsze pomiary magnetyczne przeprowadziłam w pracy **H7**. Równolegle kontynuowane były badania spektroskopii Ramana¹³. Poniżej wymienię główne konkluzje z wykonanych badań strukturalnych, które zawarłam w pracy **H7**. Wyniki te były kluczowe przy interpretacji badań magnetycznych przedstawionych w pracy **H7**. Pokazano, że w próbkach o nominalnym składzie poniżej 50 wt.% obserwuje się oprócz faz: ZnO oraz ZnMnO₃ również fazy magnetyczne: ZnMn₂O₄ oraz Mn₃O₄. Jednak dominującą fazą magnetyczną w tym zakresie domieszkowania jest faza ZnMnO₃. Badania XRD pokazały, że zawartość fazy ZnO maleje wraz ze wzrostem nominalnej koncentracji MnO. Dla próbki o nominalnym składzie 60 wt.% MnO w badaniach XRD faza ZnO nie była już widoczna. Badania XRD pokazały, że dla próbek o nominalnym składzie MnO 50 wt.% i 60 wt.% obecne są dwie fazy: ZnMn₂O₄ oraz Mn₃O₄. Dla próbek o najwyższym nominalnym składzie MnO pomiary XRD wykazały obecność fazy Mn₃O₄. Pomiary spektroskopii mikro-Ramana potwierdziły brak obecności fazy ZnMnO₃ w próbce o nominalnym składzie 50 wt.%, wykazały obecność fazy MnO dla próbek o nominalnym składzie od 60 wt.% do 95 wt.% oraz potwierdziły obecność fazy Mn₃O₄ dla próbek o wysokich nominalnych składach. Badania spektroskopii mikro-Ramana wykazały również obecność fazy ZnO dla wszystkich badanych próbek w pełnym zakresie badanych składów (pomiędzy 5 wt.% a 95 wt.%).

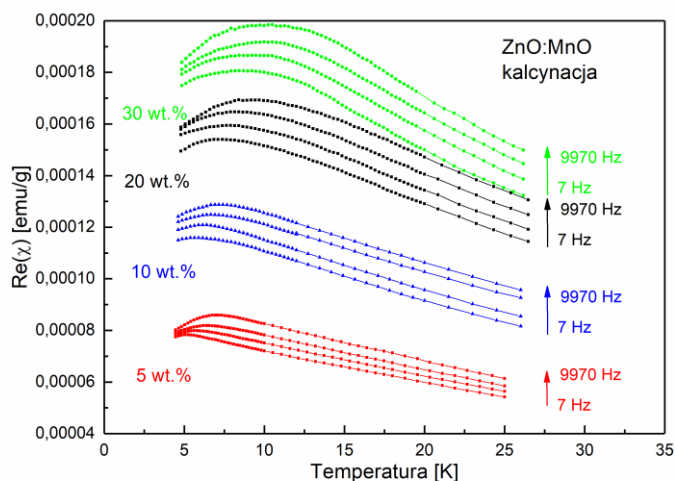
W pracy **H7** wyniki mikroskopii TEM uzupełnione zostały o obrazy TEM dla próbki o wysokim nominalnym składzie 60 wt.%.

Poprzednie badania magnetyczne (**H1**, **H5**) sugerowały występowanie superparamagnetyzmu dla próbek o niskim nominalnym składzie MnO (od 5 wt.% do 40 wt.%). W pracy **H7** przeprowadziłam pomiary zmiennopolowej podatności magnetycznej dla różnych częstości f . Zaobserwowałam wyraźne przesuwanie się temperatury odpowiadającej maksimum (T_f) w stronę wyższych temperatur wraz ze wzrostem częstości f dla czterech próbek o nominalnym składzie MnO: 5 wt.%, 10 wt.%, 20 wt.%, 30 wt.%. Rysunek 4 przedstawia otrzymane wyniki.

¹³ W ramach kierowanego przeze mnie projektu powstała praca [P5], która prezentuje wyniki badań spektroskopii mikro-Ramana i zawiera dokładną analizę pomiarów mikro-Ramana w szerokim zakresie składu (pomiędzy 5 wt.% a 95 wt.% MnO).

17 września 2018

Przeprowadziłam analizę otrzymanych wyników. Wyzaczyłam empiryczny parametr Φ , który dla niższych składów wyniósł 0,09, natomiast dla próbki o nominalnym składzie 30 wt.% MnO ma niższą wartość i równa się 0,07. Wyniki te wskazują na zachowanie superparamagnetyczne. Potwierdziła to analiza metodą VF: wartość współczynnika $(T_f - T_0)/T_f$ dla próbki o nominalnym składzie 30 wt.% wynosi 0,8, a dla pozostałych próbek równa się 0,9.



Rys. 4 Temperaturowa zależność rzeczywistej części podatności magnetycznej zmierzona dla czterech częstości f (7 Hz, 80 Hz, 625 Hz, 9970 Hz) dla nanokrystalicznych próbek ZnO domieszkowanego MnO otrzymanych metodą kalcynacji. Publikacja **H7**.

Przeprowadzone badania magnetyczne DC, wykazały obecność histerezy poniżej temperatury blokowania. Wyznaczona wartość pola koercji odpowiada tym obserwowanym dla nanocząstek ZnMnO_3 w literaturze [116].

Przeprowadzone badania magnetyczne i strukturalne pozwoliły w pracy **H7** powiązać obserwowany superparamagnetyzm z nanokrystaliczną fazą ZnMnO_3 . Zjawisko to występuje dla próbek o stosunkowo wysokiej zawartości nanoskopowej fazy ZnO oraz niskiej zawartości magnetycznej fazy ZnMnO_3 (dla próbek o nominalnej koncentracji MnO do 30 wt.%; dla próbki o wyższym nominalnym składzie: 40 wt.%, nie zaobserwowałam zachowania superparamagnetycznego).

Dla próbek o najwyższych wartościach nominalnej koncentracji (70 wt.% - 95 wt.%) zaobserwowałam charakterystyczne maksimum w zmiennopolowej podatności w funkcji temperatury w temperaturze około 43 K. Pomiary namagnesowania uzupełniły wyniki badań podatności magnetycznej. Zaobserwowane wartości pola koercji są zgodne z obserwowanymi dla

17 września 2018

nanocząstek Mn_3O_4 w literaturze [117]. W tym zakresie domieszkowania zaobserwowaliśmy ferrimagnetyczne własności, za które odpowiadają nanokryształy Mn_3O_4 .

Została zsyntetyzowana również seria próbek ZnO domieszkowanych MnO metodą hydrotermalną. Dla próbek tych były prowadzone badania strukturalne oraz badana była morfologia próbek. Opublikowane wyniki badań wykazały większą jednorodność chemiczną próbek. Obecne są dwie fazy: ZnO oraz ZnMn_2O_4 o mniejszym stopniu aglomeracji w porównaniu z syntezą metodą kalcynacji [P2]. Wyniki badań magnetycznych nie zostały jeszcze opublikowane.

5.5. Badania nanokrystalicznego dwutlenku cyrkonu domieszkowanego magnetycznie

5.5.1 Nanokrystaliczne ZrO_2 domieszkowane Fe (publikacja H6)

W literaturze raportowane są różne wartości rozpuszczalności Fe dla próbek ZrO_2 . Raportowano, że wynosi ona $x=0,25$ dla warstw otrzymanych metodą ALD [81, 118]. Niższe wartości ($x=0,05$) były raportowane dla warstw otrzymanych metodą PLD [79]. Również w przypadku próbek nanoskopowych podawano różne wartości rozpuszczalności: $x=0,36$ dla nanokryształów zsyntetyzowanych metodą strącania [77], $x=0,1$ dla nanokryształów otrzymanych metodą spalania [75]. Obserwowano: wysokotemperaturowy ferromagnetyzm [74, 75, 79], paramagnetyzm [77, 81]. Wskazywano, że własności magnetyczne ZrO_2 silnie zależą od sposobu przygotowywania próbek [119].

Wnioski na temat własności strukturalnych często były formułowane jedynie na podstawie pomiarów XRD [77].

Badane w pracy **H6** nanokrystaliczne próbki ZrO_2 domieszkowane Fe zostały zsyntetyzowane wyłącznie metodą hydrotermalną. Analizie poddano wpływ warunków przeprowadzonej syntezy na otrzymane własności strukturalne i magnetyczne¹⁴.

Otrzymano dwie serie próbek S i K w zakresie nominalnych składów Fe: 2,8 wt.% i 26 wt.%¹⁵. Badany był wpływ stosunku objętości mieszaniny użytej do reakcji do objętości powietrza w pojemniku, w którym przeprowadzano syntezę, na wybrane własności otrzymanych próbek. Dodatkowo dwie próbki z serii K były przepłukane gazowym tlenem. Mikroskopia TEM pozwoliła zaobserwować dwie morfologie: drobniejsze sferyczne oraz większe nieowalne nanokryształy

¹⁴ Wyniki szeroko zakrojonych badań nad domieszkowanym ZnO pokazały, że z punktu widzenia otrzymanych własności magnetycznych i strukturalnych synteza hydrotermalna jest bardziej optymalna w porównaniu z metodą kalcynacji.

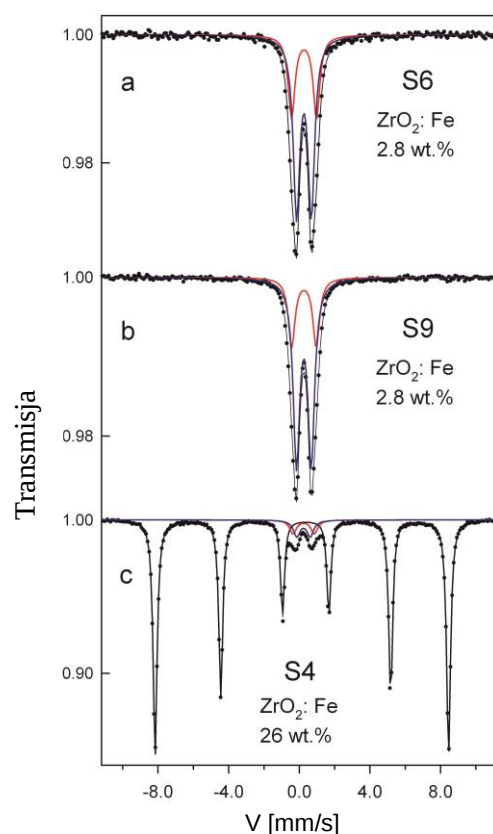
¹⁵ Po przeliczeniu na nominalną koncentrację Fe_3O_4 odpowiada to wartościom: 5 wt.%, 20 wt.%, odpowiednio.

17 września 2018

(obserwowane jedynie dla próbek o nominalnej koncentracji Fe: 26 wt.%). Założyliśmy, że większe nieowalne nanokrystality odpowiadają fazie α -Fe₂O₃, natomiast mniejsze sferyczne – fazie ZrO₂.

Badania strukturalne prowadzone były za pomocą pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej oraz spektroskopii Mössbauera. Zastosowanie wysokorozdzielczej proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej pozwoliło określić fazy krystaliczne. Pomiary i analiza wyników XRD w przypadku nominalnej koncentracji Fe: 2,8 wt.%, wykazały obecność dwóch faz krystalicznych ZrO₂: tetragonalnej oraz jednoskośnej. W przypadku nominalnej koncentracji Fe równej 26 wt.% otrzymano dwie fazy: kubiczną ZrO₂ (o średnim rozmiarze nanokrystalitów: 5-7 nm) oraz α -Fe₂O₃ (średni rozmiar ~ 50 nm).

Badania Mössbauera wykazały brak dodatkowej magnetycznej fazy dla próbek o niskiej nominalnej koncentracji Fe (2,8 wt.%) oraz wykazały, że jony Fe³⁺ wbudowały się do sieci krystalicznej ZrO₂. Rysunek 5 pokazuje przykładowe widma Mössbauera otrzymane dla próbek z serii S o niskiej i wysokiej nominalnej zawartości Fe.



Rys. 5. Widma Mössbauera dla próbek z serii S (punkty przedstawiają dane doświadczalne, linie ciągłe – dopasowania numeryczne). Publikacja **H6**.

17 września 2018

Ze względu na występujący polimorfizm interpretacja otrzymanych wyników spektroskopii Mössbauera jest stosunkowo trudna. Dla próbek o nominalnym składzie Fe równym 2,8 wt.% analiza widm Mössbauera wykazała, że jony Fe^{3+} występują w dwóch różnych położeniach. Widma zostały numerycznie dopasowane za pomocą dwóch kwadropolowych dubletów. Warto nadmienić, że podobne dublety (o podobnych wartościach wyznaczonych parametrów: przesunięcia izomerycznego, rozszczepienia kwadropolowego, a także wartości powierzchni widmowych) były raportowane dla każdej z trzech struktur ZrO_2 (jednoskośnej, tetragonalnej, kubicznej) [74, 120-123]. Analiza otrzymanych parametrów dopasowania wykazała, że występowanie dwóch dubletów jest związane albo z obecnością atomów tlenu/luk tlenowych w otoczeniu jonów Fe^{3+} , albo z nierównoważnymi położeniami na powierzchni / w objętości nanocząstek.

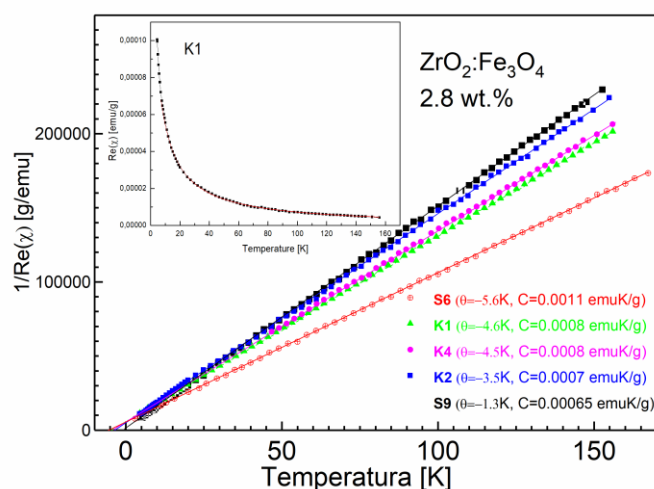
Widma otrzymane dla próbek o nominalnej koncentracji Fe_2O_3 równej 26 wt.% wykazały obecność magnetycznej obcej fazy $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Zatem domieszkowanie wyższą nominalną koncentracją Fe (26 wt.%) prowadzi do ustabilizowania pożądanej z punktu widzenia praktycznych zastosowań fazy kubicznej ZrO_2 , jednak wytrąca się wówczas obca faza nanoskopowego $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. W tym przypadku również wykazano, że jony Fe^{3+} wbudowały się w strukturę ZrO_2 .

Zarówno pomiary magnetyczne, jak i pomiary spektroskopii Mössbauera pokazały, że próbki o niższym nominalnym składzie Fe są paramagnetyczne. Dla wszystkich próbek otrzymałam ujemne wartości temperatury Curie-Weissa θ , co pokazuje, że w próbkach dominujące są oddziaływania antyferromagnetyczne.

Zaobserwowałam, że wyznaczona temperatura Curie-Weissa silnie zależy od warunków syntezy. Poprzez zmianę warunków syntezy można sterować w szerokim zakresie temperaturą Curie-Weissa θ . Przykładowo wartość θ dla dwóch próbek S6 i S9 o takiej samej nominalnej koncentracji Fe (2,8 wt.%) zmienia się z -5,6 K do -1,3 K, jedynie po zmianie stosunku objętości mieszaniny użytej do reakcji do objętości powietrza w pojemniczku do reakcji. Podobną tendencję zaobserwowałam dla próbek z serii K. Wzrost objętości mieszaniny powoduje spadek bezwzględnej wartości temperatury Curie-Weissa θ . Rysunek 6 pokazuje komplet wyników pomiarów podatności magnetycznej dla próbek o nominalnej koncentracji Fe równej 2,8 wt.%.

Pomiary podatności magnetycznej dla próbek o nominalnym składzie Fe 26 wt.% zostały przeprowadzone w zakresie temperatur do 350 K. Zaobserwowana zależność rzeczywistej oraz urojonej składowej podatności magnetycznej sugeruje występowanie szerokiego maksimum w zakresie wysokich temperatur (wykraczających poza możliwości eksperymentalne układu pomiarowego).

17 września 2018



Rys. 6 Odwrotność rzeczywistej części podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla próbek o nominalnej koncentracji Fe (2,8 wt.%). Wyznaczone wartości parametrów: θ oraz C . Publikacja H6.

Przeprowadziłam również pomiary namagnesowania w zakresie pól magnetycznych do 9 T dla wszystkich próbek. Do krzywych namagnesowania dopasowałam efektywną funkcję Brillouina [124]. Funkcja ta była stosowana w literaturze dla paramagnetycznych nanokrystalitów, np. nanokrystalicznego ZrO_2 domieszkowanego Fe i Mn [77], nanokrystalicznego GaN:Mn [125]. Otrzymane wyniki wskazują na niską zawartość jonów Fe w sieci krystalicznej ZrO_2 . Otrzymano efektywny skład $x_{\text{eff}} = 0,82$ wt.% dla próbki z nominalną koncentracją Fe równą 2,8 wt.% oraz $x_{\text{eff}} = 0,59$ wt.% dla próbki z nominalną koncentracją Fe równą 26 wt.%. Rozbieżność między wyznaczonymi wartościami efektywnego składu i wartościami nominalnej koncentracji raportowano w [77].

Badania pokazały, że istnieje możliwość regulowania wartości bezwzględnej temperatury Curie-Weissa poprzez zmianę warunków syntezy.

Dla próbek o niskiej nominalnej koncentracji Fe (2,8 wt.%) otrzymano półprzewodnik półmagnetyczny $\text{ZrO}_2\text{:Fe}$. Wykazano, że jony Fe^{3+} wbudowały się do sieci krystalicznej ZrO_2 .

17 września 2018

5.5.2 Nanokrystaliczne ZrO_2 domieszkowane Mn (publikacja H8)

W przypadku ZrO_2 domieszkowanego Mn, podobnie jak w przypadku domieszkowania Fe, raportuje się różne wartości granicy rozpuszczalności. Wskazywano, że rozpuszczalność jonów Mn w jednoskośnej sieci krystalicznej ZrO_2 wynosi: $x=0,30$ dla warstw otrzymanych metodą sol-gel [69]. Dla kubicznych warstw autorzy otrzymali niższą wartość: $x=0,05$ [69]. Dla nanoskopowych próbek raportowano wartości: $x=0,20$ [76], $x=0,27$ [77]. Raportowano: ferromagnetyzm [69, 126], paramagnetyzm [77, 78, 127]. W wielu pracach wskazywano, że za obserwowany magnetyzm próbek odpowiada obecność nanoskopowych magnetycznych tlenków [77, 78, 127, 128].

W pracy **H8** badałam wpływ warunków syntezy hydrotermalnej na własności magnetyczne i strukturalne nanokrystalicznego ZrO_2 domieszkowanego Mn. Z punktu widzenia aplikacji ważne było otrzymanie próbek domieszkowanego ZrO_2 o strukturze kubicznej lub tetragonalnej. Otrzymano próbki o nominalnej koncentracji Mn: 4,9 wt.%, 9,8 wt.%, 19,5 wt.%¹⁶. Do syntezy wybrane zostały trzy rodzaje prekursorów: KMnO_4 , MnCl_2 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. W przypadku prekursora KMnO_4 badany był wpływ wartości pH mieszaniny na otrzymane własności próbek.

Przeprowadzone badania strukturalne (XRD) pokazały, że jedynie użycie prekursorów: MnCl_2 i $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ prowadzi do otrzymania kubicznego nanokrystalicznego ZrO_2 . Pomiary mikroskopii STEM wykazały, że bardziej jednorodne i mniej zaglomerowane próbki otrzymano dla prekursora $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej nie wykazały obecności dodatkowej magnetycznej fazy. W przypadku prekursora KMnO_4 nie otrzymano fazy kubicznej ZrO_2 , lecz mieszaninę fazy tetragonalnej (dominująca faza) i jednoskośnej. Wyznaczono średnią wielkość nanokrystalitów. Wynosi ona między 7 nm i 8 nm dla fazy tetragonalnej ZrO_2 i między 10 nm i 17 nm dla fazy jednoskośnej ZrO_2 . Użycie prekursorów MnCl_2 i $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ pozwoliło otrzymać czystą fazę kubiczną dla próbek o nominalnej koncentracji Mn 9,8 wt.%. Wyznaczona średnia wielkość nanokrystalitów wyniosła: 6,6 nm dla prekursora MnCl_2 i 5,8 nm dla prekursora $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Dla niższej nominalnej koncentracji Mn równej 4,9 wt.% otrzymano dwie fazy krystaliczne: kubiczną (dominującą – zawartość tej fazy dla prekursora MnCl_2 wyniosła 95,4%, w przypadku prekursora $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$: 94,2%) oraz niewielką ilość fazy jednoskośnej.

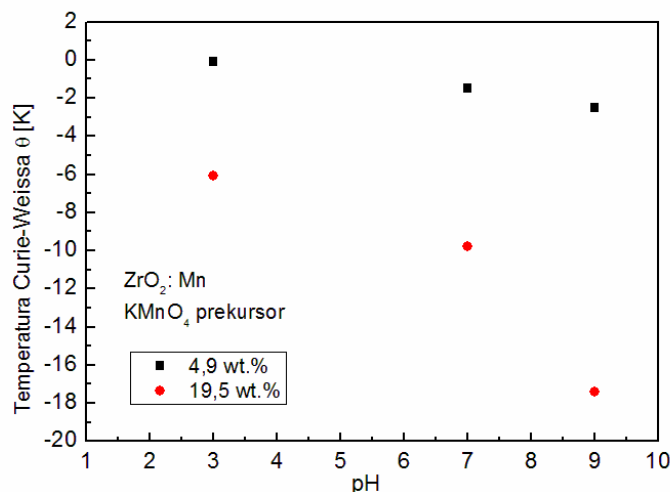
Dla wszystkich próbek obserwuje się zachowanie paramagnetyczne z ujemnymi wartościami temperatury Curie-Weissa θ , co wskazuje na obecność w próbkach dominujących oddziaływań antyferromagnetycznych.

¹⁶ Po przeliczeniu na nominalną koncentrację MnO odpowiada to wartościom: 5 wt.%, 10 wt.%, 20 wt.%, odpowiednio.

17 września 2018

W przypadku syntezy przeprowadzonej z użyciem prekursora KMnO_4 pokazano, że temperatura Curie-Weissa θ silnie zależy od wartości pH mieszaniny użytej do syntezy.

Rysunek 7 pokazuje otrzymaną zależność temperatury Curie-Weissa θ od wartości pH mieszaniny użytej do syntezy. Wyraźna jest tendencja wzrostu bezwzględnych wartości temperatury Curie-Weissa θ wraz ze wzrostem pH mieszaniny.



Rys. 7 Zależność wyznaczonych wartości temperatury Curie-Weissa θ od wartości pH użytej do syntezy mieszaniny. Publikacja **H8**.

Badałam również wpływ rodzaju użytego prekursora na wartości temperatury Curie-Weissa. Przeprowadzona analiza pokazała, że wyższe bezwzględne wartości θ otrzymano dla prekursora KMnO_4 . Przeprowadzona analiza sugeruje, że wzrost wartości pH mieszaniny użytej do syntezy wpływa na wzrost siły oddziaływań antyferromagnetycznych w próbkach.

W pracy badałam również statyczne własności magnetyczne. Wykonałam pomiary namagnesowania do 9 T dla wszystkich badanych próbek. Wyniki pomiarów zostały opisane za pomocą efektywnej funkcji Brillouina. Przeprowadzona analiza pozwoliła na otrzymanie efektywnego składu x_{eff} jonów Mn w próbkach. Wyznaczone wartości są niższe od nominalnych wartości Mn. Należy pamiętać, że wartości x_{eff} nie odpowiadają rzeczywistym wartościom zawartości jonów Mn w próbkach z powodu obecności oddziaływań antyferromagnetycznych. Podobna rozbieżność obserwowana była w literaturze [77].

17 września 2018

5.6. Podsumowanie i wnioski.

W chwili obecnej półprzewodnikowe tlenki nadal skupiają zainteresowanie wielu grup badawczych. Co więcej, nadal obserwuje się duże zainteresowanie tą grupą półprzewodników domieszkowanych jonami magnetycznymi. Pomimo tak wielu prac opublikowanych w obszarze badań nanoskopowych półprzewodników półmagnetycznych, istnieją liczne rozbieżności w raportowanych danych literaturowych.

Przedstawione publikacje, które są podstawą do ubiegania się o stopień doktora habilitowanego przyczyniły się do pogłębienia wiedzy na temat domieszkowanych magnetycznie nanoskopowych tlenków półprzewodnikowych.

W przedstawionych pracach:

- **Pokazano, że rozpuszczalność jonów metali przejściowych w nanoskopowych tlenkach: ZnO oraz ZrO_2 , otrzymanych metodami syntezy chemicznej, jest ograniczona.** Zaobserwowano tworzenie się obcych faz nanoskopowych magnetycznych tlenków. Ich obecność jest bezpośrednią przyczyną różnorodności obserwowanych własności magnetycznych. Dodatkowe fazy magnetyczne zostały wykryte dla wszystkich domieszkowanych metalami przejściowymi nanoskopowych próbek ZnO. Powyżej nominalnej koncentracji: MnO, CoO oraz Fe_2O_3 równej 5 wt.% otrzymuje się obce nanoskopowe magnetyczne fazy. W tym przypadku wynikiem zastosowanych metod syntezy są zatem magnetyczne nanokompozyty zawierające nanokrystality: ZnO oraz magnetycznych tlenków. Tego rodzaju kompozyty mogą być użyteczne z punktu widzenia przyszłych zastosowań.

W przypadku nanoskopowego ZrO_2 istnieje obszar domieszkowania, w którym nie wytrącają się obce fazy magnetyczne. Nie zaobserwowaliśmy obecności obcych faz krystalicznych dla próbek domieszkowanych Mn o nominalnej koncentracji do 19,5 wt.%¹⁷ oraz dla próbek domieszkowanych Fe o nominalnej koncentracji równej 2,8 wt.%¹⁸. Wykazaliśmy, że jony Fe^{3+} wbudowują się w sieć krystaliczną ZrO_2 . W przypadku niskiej nominalnej koncentracji Fe (2.8 wt.%) otrzymaliśmy czysty półprzewodnik półmagnetyczny $ZrO_2:Fe$.

¹⁷ Odpowiada to nominalnej koncentracji MnO równej 20 wt.%.

¹⁸ Odpowiada to nominalnej koncentracji Fe_3O_4 równej 5 wt.%.

17 września 2018

- **Pokazano, że własności magnetyczne domieszkowanych metalami przejściowymi nanoskopowych półprzewodnikowych tlenków, związane są z występowaniem obcych faz.** Wykazaliśmy, że zaobserwowane własności superparamagnetyczne związane są z występowaniem nanoskopowych faz: ZnFe_2O_4 , ZnCo_2O_4 , ZnMnO_3 . Odnotowane zachowanie typu szkła spinowego związane jest z obecnością fazy ZnFe_2O_4 . Własności ferrimagnetyczne związane są z występowaniem nanoskopowej fazy Mn_3O_4 . Zaobserwowaliśmy zachowanie paramagnetyczne typu Curie-Weissa związane z obecnością obcych nanoskopowych faz: Co_3O_4 oraz ZnCo_2O_4 .
- **Wykazano, że w celu zrozumienia własności magnetycznych nanoskopowych półprzewodnikowych tlenków niezbędna jest bardzo szeroko zakrojona charakteryzacja.** Wyjście poza klasyczne metody charakteryzacji: zastosowanie metody mikro-Ramana i metody spektroskopii Mössbauera oraz wykonanie dynamicznych pomiarów magnetycznych pozwoliło na określenie pochodzenia własności magnetycznych. W przypadku badań prowadzonych nad nanoskopowym ZnO , pomiary mikro-Ramana pozwoliły na szczegółową charakterystykę fizyko-chemiczną i wykazały obecność „ukrytych” faz nanoskopowych. Badania te były kluczowe np. w przypadku wielofazowych próbek ZnO domieszkowanych Mn otrzymanych metodą kalcynacji. Z kolei otrzymane wyniki spektroskopii Mössbauera potwierdziły wbudowanie się jonów Fe^{3+} w strukturę ZrO_2 . Ważnym elementem badań było zastosowanie techniki dynamicznych pomiarów magnetycznych, które pozwoliły na odróżnienie zachowania superparamagnetycznego od zachowania typu szkła spinowego.
- **Pokazano, że odpowiednio modyfikując procesy technologiczne można sterować własnościami magnetycznymi.** Pokazano, że poprzez zmianę metody syntezy (kalcynacja, metoda hydrotermalna) można wpłynąć na oddziaływania magnetyczne i własności magnetyczne. Metoda hydrotermalna prowadzi do zdecydowanie mniejszego, w porównaniu z metodą kalcynacji stopnia aglomeracji nanokrystalitów, a co za tym idzie ogranicza wpływ krótkozasięgowych oddziaływań pomiędzy magnetycznymi nanocząsteczkami. Dobór odpowiedniej metody syntezy pozwolił na obserwację superparamagnetyzmu dla badanych próbek nanoskopowego ZnO domieszkowanego Fe. Pokazano, że można zmienić znak temperatury Curie-Weissa θ , a więc rodzaj dominujących oddziaływań w próbkach poprzez dobór metody syntezy (badania nanoskopowego ZnO domieszkowanego Co).

17 września 2018

- **Pokazano, że przy spełnionych określonych warunkach tworzą się obiekty o własnościach superparamagnetycznych.** Zaobserwowano superparamagnetyzm dla próbek ZnO zawierających nanoskopowe magnetyczne fazy: ZnFe_2O_4 , ZnMnO_3 , ZnCo_2O_4 , przy spełnionych określonych warunkach: ograniczeniu stopnia zaglomerowania nanocząstek, stosunkowo wysokiej zawartości nanoskopowej fazy ZnO oraz niskiej zawartości magnetycznych faz: ZnMnO_3 , ZnCo_2O_4 , ZnFe_2O_4 .

W celu pełniejszego zrozumienia zjawisk występujących w badanych nanomateriałach należałoby obniżyć stopień aglomeracji nanocząstek. Ponadto jest to niezbędny, wymagany element w praktycznych zastosowaniach nanomateriałów magnetycznych.

W przypadku domieszkowanego magnetycznie ZrO_2 warto by było uzupełnić badania strukturalne o bardziej szczegółowe pomiary spektroskopii mikro-Ramana, a także przeprowadzić badania metodą spektroskopii EPR. Wyniki takich pomiarów uzupełniłyby informacje na temat własności strukturalnych i lokalnego otoczenia wprowadzonych do sieci krystalicznej ZrO_2 jonów metali przejściowych.

Pomocne mogłoby być wprowadzenie równolegle do nanokrystalicznej sieci krystalicznej ZrO_2 domieszkowanej metalami przejściowymi, niewielkiej ilości domieszki metali ziem rzadkich. Zabieg taki miałby na celu ustabilizowanie jednej z wysokotemperaturowych faz krystalicznych ZrO_2 (kubicznej lub tetragonalnej), jednocześnie nie modyfikując własności magnetycznych badanych próbek.

6. Opis pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

6.1. Lista publikacji niewchodzących w skład osiągnięcia

- P1** „Influence of laser-induced heating on MnO nanoparticles”, B. Hadżić, B. Vasić, B. Matović, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, M. Romčević, N. Romčević, Journal of Raman Spectroscopy 49, 817-821 (2018).
- P2** „Raman study of surface optical phonons in hydrothermally obtained ZnO(Mn) nanoparticles”, B. Hadżić, N. Romčević, M. Romčević, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, U. Narkiewicz, D. Sibera, Optical Materials 58, 317-322 (2016).
- P3** „Laser power influence on Raman spectra of ZnO(Co) nanoparticles”, B. Hadżić, N. Romčević, D. Sibera, U. Narkiewicz, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, M. Romčević, Journal of Physics and Chemistry of Solids 91, 80-85 (2016).

17 września 2018

- P4** „Influence of SOP modes on Raman spectra of ZnO(Fe) nanoparticles”, B. Hadžić, N. Romčević, M. Romčević, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, U. Narkiewicz, D. Sibera, *Optical Materials* 42, 118-123 (2015).
- P5** „Raman study of surface optical phonons in ZnO(Mn) nanoparticles”, B. Hadžić, N. Romčević, M. Romčević, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, R. Wrobel, U. Narkiewicz, D. Sibera, *Journal of Alloys and Compounds* 585, 214-219 (2014).
- P6** „Raman study of surface optical phonons in ZnO(Co) nanoparticles prepared by calcinations method”, B. Hadžić, N. Romčević, M. Romčević, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, M. Gilić, M. P. Damjanović, J. Trajić, U. Narkiewicz, D. Sibera, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 16, 508-512 (2014).
- P7** „Raman study of surface optical phonons in ZnO(Co) nanoparticles prepared by hydrothermal method”, B. Hadžić, N. Romčević, M. Romčević, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, U. Narkiewicz, D. Sibera, *Hemijska Industrija* 67, 695-701 (2013).
- P8** „The cation inversion and magnetization in nanopowder zinc ferrite obtained by soft mechanochemical processing”, A. Miltunović, Z. Lazarević, C. Jovalekić, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, M. Romčević, S. Kostić, N. Romčević, *Materials Research Bulletin* 48, 4759-4768 (2013).
- P9** „Surface optical phonons in ZnO(Co) nanoparticles: Raman study”, B. Hadžić, N. Romčević, M. Romčević, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, J. Trajić, D. Timotijević, U. Narkiewicz, D. Sibera, *Journal of Alloys and Compounds* 540, 49-56 (2012).
- P10** „Enhanced coercivity of as-prepared and chemically modified multiwalled carbon nanotubes”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, A. Małolepszy, M. Mazurkiewicz, L. Stobiński, K. Kurzydłowski, W. Dobrowolski, *Physica Status Solidi A – Applications and Materials Science* 208, 1787-1790 (2011).
- P11** „Magnetic Properties of "as-prepared" and chemically modified multiwalled carbon nanotubes", **I. Kuryliszyn-Kudelska**, A. Małolepszy, M. Mazurkiewicz, L. Stobiński, W. Dobrowolski, *Acta Physica Polonica A* 119, 597-599 (2011).
- P12** „Raman scattering from ZnO incorporating Fe nanoparticles: vibrational modes and low-frequency acoustic modes”, N. Romčević, R. Kostić, B. Hadžić, M. Romčević, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. D. Dobrowolski, U. Narkiewicz, D. Sibera, *Journal of Alloys and Compounds* 507, 386-390 (2010).

17 września 2018

- P13** „Low-frequency Raman scattering from ZnO(Fe) nanoparticles”, R. Kostić, N. Romčević, M. Romčević, B. Hadžić, R. Rudolf, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, U. Narkiewicz, D. Sibera, *Acta Physica Polonica A* 116, 65-67 (2009).
- P14** „Synthesis by wet chemical method and characterization of nanocrystalline ZnO doped with Fe₂O₃”, U. Narkiewicz, D. Sibera, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, Ł. Kilański, W. Dobrowolski, N. Romčević, *Acta Physica Polonica A* 113, 1695-1700 (2008).
- P15** „Magnetoresistance near the ferromagnetic-paramagnetic phase transition in magnetic semiconductors”, B. Brodowska, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, T. Wojtowicz, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, E. I. Slynko, V. E. Slynko, X. Liu, J. K. Furdyna, *Applied Physics Letters* 93, 042113 – 042113-3(2008).
- P16** „Raman Scattering from ZnO(Fe) Nanoparticles”, N. Romčević, R. Kostić, M. Romčević, B. Hadžić, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, U. Narkiewicz, D. Sibera, *Acta Physica Polonica A* 114, 1323-1328 (2008).
- P17** „Transport and magnetic properties of Ge_{1-x-y}Mn_x(Eu,Yb)_yTe semimagnetic semiconductors”, B. Brodowska, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, M. Arciszewska, K. Dybko, V. Domukhovski, W. Dobrowolski, V. E. Slynko, E. I. Slynko, V. K. Dugaev, *Materials Science-Poland* 26, 927-932 (2008).
- P18** „Magnetic properties of Fe doped SiC crystals”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, R. Diduszko, E. Tymicki, W. Dobrowolski, and K. Graszka, *Physica Status Solidi (b)* 244, 1743-1746 (2007).
- P19** „Magnetic properties of Ge_{1-x-y}Mn_xEu_yTe mixed crystals”, W. Dobrowolski, B. Brodowska, M. Arciszewska, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, V. Domukhovski, M. Wójcik, V. E. Slynko, E. I. Slynko, and V. K. Dugaev, *AIP Conference Proceedings* 893, 1231-1232 (2007).
- P20** „Curie temperature control by band parameters tuning in PbMnSnEuTe” **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, M. Arciszewska, V. Domukhovski, V. K. Dugaev, V. E. Slynko, E. I. Slynko, I. M. Fita, *Semiconductor Science and Technology* 21, 1083-1086 (2006).
- P21** „IV-VI ferromagnetic semiconductors recent studies”, W. Dobrowolski, M. Arciszewska, B. Brodowska, V. Domukhovski, V. K. Dugaev, A. Grzęda, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, M. Wójcik, E. I. Slynko, *Science of Sintering* 38, 109-116 (2006).

17 września 2018

- P22** „The effect of Mn interstitials on the lattice parameter of $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, J. Z. Domagala, T. Wojtowicz, X. Liu, E. Łusakowska, W. Dobrowolski, J. K. Furdyna, *Journal of Applied Physics* 95, 603-608 (2004).
- P23** „Effect of annealing on magnetic and magnetotransport properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ epilayers”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, T. Wojtowicz, X. Liu, J. K. Furdyna, W. Dobrowolski, J. Z. Domagala, E. Łusakowska, M. Goiran, E. Haanappel, O. Portugall, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272, e1575-e1577 (2004).
- P24** „Ferromagnetic III-Mn-V semiconductors: manipulation of magnetic properties by annealing, extrinsic doping, and multilayer design”, J. K. Furdyna, X. Liu, W. L. Lim, Y. Sasaki, T. Wojtowicz, **I. Kuryliszyn**, S. Lee, K. M. Yu, and W. Walukiewicz, *Journal of the Korean Physical Society* 42, S579-S590, (2003).
- P25** „Low temperature annealing studies of $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ”, **I. Kuryliszyn**, T. Wojtowicz, X. Liu, J. K. Furdyna, W. Dobrowolski, J. M. Broto, M. Goiran, O. Portugall, H. Rakoto, H. Raquet, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 16, 63-66 (2003).
- P26** „Anomalous Hall effect in $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Eu}_y\text{Te}$ and $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Er}_y\text{Te}$ mixed crystals”, K. Racka, **I. Kuryliszyn**, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, J. M. Broto, O. Portugall, H. Rakoto, H. Raquet, V. K. Dugaev, E. I. Slynko, V. E. Slynko, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 16, 289-291 (2003).
- P27** „Effect of the location of Mn sites in ferromagnetic $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ on its Curie temperature”, K. M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, **I. Kuryliszyn**, X. Liu, Y. Sasaki, J. K. Furdyna, *Physical Review B* 65, 201303 – 201303-4 (2002).
- P28** „Magneto-optical study of s,p-d exchange interaction in zinc blende $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ”, **I. Kuryliszyn**, A. Stachow-Wójcik, A. Twardowski, E. Janik, E. Dynowska, J. Bąk-Misiuk, *Solid State Communications* 122, 213-216 (2002).
- P29** „Transport and magnetic properties of LT annealed $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ”, **I. Kuryliszyn**, T. Wojtowicz, X. Liu, J. Furdyna, W. Dobrowolski, J.-M. Broto, M. Goiran, O. Portugall, H. Rakoto, B. Raquet, *Acta Physica Polonica A* 102, 659-665 (2002).

6.2. Monografie

- M1** „The role of interstitial Mn in GaAs-based dilute magnetic semiconductors”, P. Kacman, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, “Local-Moment Ferromagnets”, Book Series Lecture Notes in Physics p. 147-161 (Springer, Berlin Heidelberg), M. Donath and W. Nolting (Eds.), 2005.

17 września 2018

6.3. Opis działalności naukowej niewchodzącej w skład tematyki habilitacyjnej

W czasie trwania studiów magisterskich na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego zajmowałam się badaniem magnetoptycznych i magnetycznych własności półprzewodnika półmagnetycznego $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Badane próbki zostały otrzymane w postaci cienkich warstw metodą MBE. Celem pracy badawczej było wyznaczenie całki wymiany s,p-d w nowym półprzewodniku półmagnetycznym typu II-VI (w tym okresie). Wyniki badań były podstawą pracy magisterskiej wykonanej pod kierunkiem prof. dr. hab. Andrzeja Twardowskiego i zostały opublikowane w [P28].

W 1998 r. rozpoczęłam studia doktoranckie w Instytucie Fizyki PAN. W czasie trwania doktoratu prowadziłam badania cienkich warstw półprzewodnika półmagnetycznego $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ oraz objętościowych próbek półprzewodników półmagnetycznych z grupy IV-VI: $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Eu}_y\text{Sn}_z\text{Te}$, $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Eu}_y\text{Te}$, $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Er}_y\text{Te}$. Celem moich badań było określenie fizycznych mechanizmów odpowiedzialnych za zjawiska magnetyczne i transportowe wyżej wymienionych ferromagnetycznych półprzewodników. Cechą wspólną obu badanych układów było pośredniczenie swobodnych dziur w ferromagnetycznym oddziaływaniu jonów Mn.

Prace badawcze nad $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ prowadziłam częściowo w ramach rocznego stażu odbytego w Department of Physics, University of Notre Dame, w grupie prof. Jacka Furdyny. W tym okresie czasu nowatorska była analiza wpływu położenia atomów Mn w sieci krystalicznej GaMnAs na obserwowane, indukowane niskotemperaturowym wygrzewaniem zmiany własności ferromagnetyka (publikacje [P21, P27, M1]). Prowadzone badania wykazały, że nierównowagowy wzrost $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ metodą niskotemperaturowej epitaksji z wiązek molekularnych prowadzi do dużej gęstości defektów międzywęzłowych Mn_I [P21, M1]. Takie defekty działają jako podwójne donory i są sprzężone antyferromagnetycznie z sąsiednimi podstawieniowymi jonami Mn [M1]. Prowadzone przeze mnie badania wykazały, że wartości temperatury Curie, namagnesowania nasycenia, koncentracji dziur mogą być istotnie zwiększone poprzez niskotemperaturowe wygrzewanie [P21-P24, P27, P29, M1]. Wyjaśniony został mechanizm procesu wygrzewania.

W ramach badań własności kryształów mieszanych $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Eu}_y\text{Sn}_z\text{Te}$, $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Eu}_y\text{Te}$ i $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Er}_y\text{Te}$ analizowany był wpływ obecności dwóch różnych jonów magnetycznych wprowadzonych do matrycy półprzewodnika na własności magnetyczne i magnetotransportowe otrzymanych kryształów [P25]. Jednym z powodów, dla których wybrano właśnie związki chalcogenidków ołowiu do tego rodzaju badań, była przede wszystkim różnorodność własności magnetycznych obserwowanych w kryształach mieszanych z grupy IV-VI, a zwłaszcza

17 września 2018

indukowane oddziaływaniem wymiennym RKKY jonów Mn przejścia: paramagnetyk-ferromagnetyk oraz ferromagnetyk-szkło spinowe.

Po uzyskaniu stopnia doktora i podjęciu pracy w Instytucie Fizyki PAN początkowo nadal prowadziłam badania nad objętościowym półprzewodnikiem półmagnetycznym $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Eu}_y\text{Sn}_z\text{Te}$. Zaobserwowałam silną zależność: spadku wartości temperatury Curie T_C oraz temperatury Curie-Weissa θ wraz ze wzrostem zawartości Eu dla próbek wykazujących uporządkowanie ferromagnetyczne w niskich temperaturach. Przeprowadzona analiza wykazała, że jedną z przyczyn może być zmiana położenia pasma ciężkich dziur Σ . Wyniki badań zostały opublikowane w pracy [P19]. Prowadziłam także badania nad innymi objętościowymi półprzewodnikami ferromagnetycznymi z grupy IV-VI: $\text{GeMn}(\text{Eu}, \text{Yb})\text{Te}$ oraz SnMnTe [P20, P15], a także cienkimi warstwami półprzewodnika ferromagnetycznego InMnSb [P15].

W swojej pracy badawczej zajmowałam się również badaniem objętościowych próbek ferromagnetycznych kryształów SiC domieszkowanych Fe [P18]. W tym okresie czasu, węglik krzemu był jednym z intensywnie badanych materiałów z uwagi na potencjalne zastosowania w elektronice.

Zajmowałam się badaniem różnych magnetycznych układów nanoskopowych. Prowadziłam badania wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs) wytwarzanych metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej. Badałam m.in. wpływ chemicznej funkcjonalizacji nanorurek na ich własności magnetyczne [P10, P11]. Zajmowałam się także badaniem nanoskopowych próbek spinelu ZnFe_2O_4 otrzymanych metodą syntezy mechanochemicznej [P8]. Celem prowadzonych pomiarów było zbadanie własności magnetycznych oraz określenie stopnia inwersji otrzymanych próbek.

6.4. Lista publikacji pokonferencyjnych

1. „In quest of Mn-Eu interaction in IV-VI mixed crystals”, **I. Kuryliszyn**, M. Arciszewska, M. M. Abdel Aziz, E. I. Slynko, V. I. Slynko, V. K. Dugaev, Proc. 9th Int. Conf. on Narrow Gap Semiconductors, N. Puhlman, H.-U. Müller, M. Von Ortenberg (Eds.), Humboldt University Berlin, 96-98 (2000).
2. „Thermodynamic limits to the maximum Curie temperature in GaMnAs”, K. M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, **I. Kuryliszyn**, X. Liu, Y. Sasaki, J. K. Furdyna, Institute of Physics Conference Series 171, F231 (2003).

17 września 2018

6.5. Kierowanie projektami badawczymi i udział w takich projektach

1. **Kierownik projektu badawczego** „Magnetyczne półprzewodnikowe nanokryształy tlenkowe – otrzymywanie i badanie własności fizycznych” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, UMO-2011/01/B/ST5/06602; (2011-2014).
2. **Główny wykonawca grantu promotorskiego** „Magnetyczne i transportowe własności ferromagnetycznych kryształów mieszanych $\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Eu}_y\text{Sn}_z\text{Te}$ i $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ” finansowanego przez Komitet Badań Naukowych, 0296/P03/2003/24; (2003-2004).
3. **Główny wykonawca projektu badawczego** „Ultra-precyzyjne badania właściwości magnetycznych złożonych półprzewodników ferromagnetycznych” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, UMO-2012/05/D/ST3/03161; (2013-2017).
4. **Wykonawca projektu badawczego** „Własności transportowe półprzewodników magnetycznych i nanostruktur związane z obecnością ścianek domenowych” finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, 2 P03B 053 25; (2003-2006).

6.6. Referaty zaproszone

1. Plenarny wykład zaproszony (plenary invited lecture): „Transition metals in ZnO nanocrystals: magnetic and structural properties”, Advanced Ceramics and Application I (ACAI), Belgrade, Serbia (2012).
2. Wykład zaproszony (invited lecture): „Transition metals in oxide diluted magnetic semiconductor nanocrystals”, The 4th International Advances in Applied Physics & Material Science Congress Exhibition (APMAS), Fethiye-Mugla, Turkey (2014).
3. Zaproszony referat (key lecture): „Magnetic and structural properties of $\text{ZrO}_2(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co})$ nanoparticles”, Advanced Ceramics and Application III (ACAI), Belgrade, Serbia (2014).

6.7. Dorobek dydaktyczny

1. Przygotowanie i prowadzenie **wykładu semestralnego** wspólnie z dr. Michałem Szotem oraz dr hab. Łukaszem Kilańskim w Międzynarodowym Studium Doktoranckim, Instytutu Fizyki PAN: „Wybrane metody eksperymentalnych badań materiałów półprzewodnikowych”. Prowadziłam część poświęconą badaniom magnetycznym półprzewodników półmagnetycznych, semestr wiosenny 2016.
2. Przygotowanie i prowadzenie **ćwiczeń rachunkowych do wykładu semestralnego** „Wstęp do Fizyki Ciała Stałego” dla studentów III-go roku Szkoły Nauk Ścisłych w Warszawie

17 września 2018

(w 2001 roku, po połączeniu z Wydziałem Matematycznym UKSW, nazwa uległa zmianie na Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Szkoła Nauk Ścisłych UKSW) - semestr wiosenny 1999, semestr wiosenny 2000.

3. **Opieka naukowa** nad magistrantką (UKSW) Teresą Piasecką (2002).
4. **Opieka naukowa** nad magistrantką (UKSW) Agnieszką Grzędą (2003).
5. **Opieka naukowa** nad magistrantką (PW) Kornelią Ciok (2016-2017).

6.8. Osiągnięcia w zakresie popularyzacji nauki

1. Przygotowanie i wygłoszenie wykładu „Ruszyła maszyna! Czyli czym był wiek elektryczności i pary?” poprowadzony na Uniwersytecie Dzieci w Warszawie, skierowany do młodzieży w wielu szkolnym (2012).
2. Przeprowadzenie serii warsztatów doświadczalnych „Czy prąd popłynie dzięki cytrynie?” dla słuchaczy Uniwersytetu Dzieci w Warszawie (2012).
3. Zorganizowanie i przeprowadzenie na terenie Instytutu Fizyki PAN w latach 2013-2017 szeregu warsztatów doświadczalnych (ponad 100 zajęć) z różnych działów fizyki dla grup młodzieży szkolnej (szkoły podstawowe, gimnazja) w ramach cyklu „Środowe spotkania z fizyką”. Część zajęć przeprowadziłam wspólnie z dr Beatą Brodowską.
4. Przeprowadzenie licznych warsztatów doświadczalnych popularyzujących fizykę (około 20) na terenie szkół podstawowych w Warszawie i Pruszkowie w latach 2013-2015.
5. Festiwal Nauki w latach 2013-2017 – przeprowadzenie zajęć skierowanych do dzieci w wieku szkolnym – „Młodzi badacze na start!”. Część warsztatów przeprowadziłam z dr Beatą Brodowską.
6. Przeprowadzenie warsztatów eksperymentalnych dla dzieci w ramach Dni Otwartych Instytutu Fizyki PAN w latach 2013-2017. Część zajęć przeprowadziłam wspólnie z dr Beatą Brodowską.
7. Udział w pokazach prezentowanych przez Instytut Fizyki PAN na Pikniku Naukowym w Warszawie w latach 2013-2014.

6.9. Seminaria

1. Seminarium wygłoszone w Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses - Toulouse: „Magnetic and transport properties of GaMnAs” (listopad 2001).
2. Seminarium wygłoszone w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Humboldta w Berlinie: „Low temperature annealing studies of GaMnAs” (listopad 2002).

17 września 2018

3. Seminarium Fizyki Materii Skondensowanej wygłoszone w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie: „Niskotemperaturowe wygrzewanie GaMnAs: własności elektronowe, magnetyczne, strukturalne” (listopad 2001).
4. Seminarium Fizyki Materii Skondensowanej wygłoszone w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie: „Magnetyczne półprzewodnikowe nanokryształy tlenkowe – otrzymywanie i badanie własności fizycznych” (maj 2014).
5. Seminaria Oddziału Fizyki Półprzewodników wygłoszone w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie:
 - a) „Nanokryształy ZnO domieszkowane Fe_2O_3 oraz MnO – własności strukturalne, optyczne i magnetyczne” (kwiecień 2009).
 - b) „Własności magnetyczne surowych oraz funkcjonalizowanych wielościennych nanorurek węglowych” (kwiecień 2010).
 - c) „Porównanie własności strukturalnych i magnetycznych nanokryształów ZnO:CoO syntetyzowanych dwiema metodami: kalcynacji i hydrotermalną” (kwiecień 2011).
 - d) „Nanoskopowe ferryty spinelowe – NiFe_2O_4 – otrzymywanie, własności magnetyczne i strukturalne” (kwiecień 2012).
 - e) „Synteza oraz badania własności magnetycznych oraz strukturalnych nanoskopowego ZrO_2 domieszkowanego Fe, Mn” (kwiecień 2013).
 - f) „Magnetyczne i strukturalne własności nanocząstek $\text{ZrO}_2(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co})$ ” (maj 2015).
 - g) „Magnetyczne własności metaloporfiryn” (kwiecień 2016).
 - h) „Magnetic properties of ZnO nanocrystals doped with Mn” (marzec 2017).

6.10. Działalność organizacyjna

1. Sekretarz międzynarodowych konferencji półprzewodnikowych współorganizowanych przez Instytut Fizyki PAN: „XXXVI International School on the Physics of Semiconducting Compounds”, Jaszowiec 2007 oraz „XXXVII International School on the Physics of Semiconducting Compounds”, Jaszowiec 2008.
2. Sekretarz naukowy warsztatów współorganizowanych przez Instytut Fizyki PAN „VIII Warsztaty Fizyki Półprzewodników Półmagnetycznych”, Obory 2003.
3. Udział w przygotowaniu materiałów pokonferencyjnych międzynarodowej konferencji E-MRS Fall Meeting 2002, Symposium G, „Solid Solutions of the II-VI Compounds – Growth, Characterization and Applications”, Zakopane 2002.

17 września 2018

4. Udział w naukowym Komitecie konferencji “The 4th International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress Exhibition” APMAS Turkey 2014.

6.11. Staże zagraniczne

1. Roczny staż badawczy w Department of Physics, University of Notre Dame, USA (2000-2001).
2. W latach 2001-2012 dwutygodniowe pobyty o charakterze badawczym w następujących ośrodkach naukowych: Laboratoire National des Champs Magnétiques Pulsés Toulouse (3 pobyty, Tuluza, Francja), Humboldt University (1 pobyt, Berlin, Niemcy), Belgrade University (2 pobyty, Belgrad, Serbia).

6.12. Budowa aparatury naukowo-badawczej

Budowa układu do pomiarów magnetotransportowych w Department of Physics, University of Notre Dame, USA (2000-2001). Układ do pomiarów powstał na bazie istniejącego układu do pomiarów magnetooptycznych (kriostatu optycznego i magnesu nadprzewodzącego firmy Oxford Instruments).

6.13. Działalność recenzencka

1. Recenzowanie projektów badawczych dla Austrian Science Fund (dwukrotnie) oraz Ministerstwa Nauki Serbii.
2. Recenzje artykułów naukowych dla: Journal of Alloys and Compounds, Acta Physica Polonica A, Materials Research Bulletin, Science of Sintering, Nanoscale Research Letters, Journal of Engineering and Manufacturing, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Crystals.

6.14. Prace zaprezentowane przez habilitantkę na międzynarodowych konferencjach

1. „Magneto-optical study of s,p-d exchange interaction in zinc blende $\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ epilayers”, **I. Kuryliszyn**, A. Stachow-Wójcik, A. Twardowski, E. Janik, E. Dynowska, J. Kossut, J. Bąk-Misiuk, T. Wojtowicz, G. Karczewski, XXVII International School on Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec, 1998.

17 września 2018

2. „Mn-Eu interaction in IV-VI mixed crystals”, **I. Kuryliszyn**, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, V. Domuchowski, E. I. Slynko, V. E. Slynko, V. K. Dugaev, XXIX International School on Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec, 2000.
3. „Transport and magnetic properties of low temperature annealed $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ”, **I. Kuryliszyn**, T. Wojtowicz, X. Liu, J. K. Furdyna, W. Dobrowolski, J. M. Broto, M. Goiran, O. Portugall, H. Rakoto, H. Raquet, XXXI International School on Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec, 2002.
4. „Low temperature annealing studies of $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ”, **I. Kuryliszyn**, T. Wojtowicz, X. Liu, J. K. Furdyna, W. Dobrowolski, J. M. Broto, O. Portugall, H. Rakoto, H. Raquet, 2nd International Conference on the Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Semiconductors, Würzburg, 2002.
5. „Magnetic studies of $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ epilayers”, **I. Kuryliszyn**, M. Goiran, J. K. Furdyna, X. Liu, T. Wojtowicz, M. Baran, W. Dobrowolski, J. Z. Domagała, E. Łusakowska, R. Szymczak, J. M. Broto, H. Rakoto, H. Raquet, XXXII International School on Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec, 2003.
6. „Effect of annealing on magnetic and magnetotransport properties in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, T. Wojtowicz, X. Liu, J. K. Furdyna, W. Dobrowolski, J. Z. Domagała, E. Łusakowska, J. M. Broto, M. Goiran, E. Haanappel, O. Portugall, H. Rakoto, B. Raquet, International Conference on Magnetism ICM, Roma, 2003.
7. „Magnetic properties of Fe doped SiC crystals”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, R. Diduszko, E. Tymicki, W. Dobrowolski, K. Grasa, European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting, Warsaw, 2006.
8. „Effect of iron addition on the properties of ZnO obtained by precipitation”, U. Narkiewicz, D. Sibera, W. Dobrowolski, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting, Warsaw, 2007.
9. „Synthesis by wet chemical method and characterization of nanocrystalline ZnO doped with Fe_2O_3 ”, U. Narkiewicz, D. Sibera, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, Ł. Kilański, W. Dobrowolski, N. Romčević, XXXVII International School on the Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec, 2008.
10. „Magnetic properties of nanocrystalline ZnO doped with MnO and CoO”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, L. Kilanski, B. Hadžić, N. Romčević, D.

17 września 2018

- Sibera, U. Narkiewicz and P. Dziawa, International Conference on Magnetism ICM, Karlshue, 2009.
11. „Nanocrystalline ZnO doped with Fe_2O_3 – magnetic and structural properties”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, B. Hadzić, D. Sibera, L. Kilanski, N. Romčević, M. Romčević, U. Narkiewicz, W. Dobrowolski, XXXIX International School & Conference on the Physics of Semiconductors, Krynica-Zdrój, 2010.
 12. „Magnetic properties of as-grown and chemically modified multiwalled carbon nanotubes”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, A. Małolepszy, M. Mazurkiewicz, L. Stobiński, W. Dobrowolski, XXXIX International School & Conference on the Physics of Semiconductors, Krynica-Zdrój, 2010.
 13. „Enhanced coercivity of as-prepared and chemically modified multiwalled carbon nanotubes”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, A. Małolepszy, M. Mazurkiewicz, L. Stobinski, K. J. Kurzydłowski, W. Dobrowolski, , plakat prezentowany na European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting, Warsaw, 2010.
 14. „Magnetic and structural properties of ZnO doped with Fe_2O_3 ”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, L. Kilański, D. Sibera, B. Hadzić, N. Romčević, M. Romčević, P. Dziawa, U. Narkiewicz, W. D. Dobrowolski, European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting, Warsaw, 2010.
 15. „Magnetic properties of ZnO nanocrystals incorporating Co”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, D. Sibera, B. Hadzić, N. Romčević, M. Romčević, M. Arciszewska, U. Narkiewicz, W. Dobrowolski”, The European Conference Physics of Magnetism (PM'11), Poznań, 2011.
 16. „Magnetic and structural properties of nanosized NiFe_2O_4 obtained by the soft mechanochemically assisted synthesis from mixture powders”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, M. Arciszewska, N. Nedelko, Z. Lazarević, N. Romčević, Č. Jovalekić, A. Rečnik, V. N. Ivanovski, A. Milutinović, B. Cekić, 9th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN12) Thessaloniki, 2012.
 17. „Structural and magnetic properties of $\text{ZrO}_2(\text{Fe}, \text{Mn})$ nanoparticles”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, M. Arciszewska, A. Małolepszy, M. Mazurkiewicz, L. Stobinski, V. Domukhovski, N. Nedelko, A. Grabias, M. Kopcewicz, W. Dobrowolski, 42nd International School & Conference on the Physics of Semiconductors ”Jaszowiec 2013”, Wisła, 2013.

17 września 2018

18. „Structural and magnetic properties of $\text{ZrO}_2(\text{Fe}, \text{Mn})$ nanoparticles”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, M. Arciszewska, A. Małolepszy, M. Mazurkiewicz, L. Stobiński, V. Domukhovski, N. Nedelko, A. Grabias, M. Kopcewicz, W. Dobrowolski, Euromat 2013, Sewilla, 2013.
19. „Transition metals in $\text{ZrO}_2(\text{Fe}, \text{Mn})$ nanoparticles – structural and magnetic studies”, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, M. Arciszewska, A. Małolepszy, M. Mazurkiewicz, L. Stobinski, R. Minikayev, W. Paszkowicz, N. Nedelko, A. Grabias, M. Kopcewicz, W. Dobrowolski, 6th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, Siwan 6, Szeged, 2014.

6.15. Prace zaprezentowane przez współpracowników na międzynarodowych konferencjach

1. „Room temperature magnetic phase in III-VI layered semiconductors InFeSe and InCoSe ”, W. Dobrowolski, M. Arciszewska, **I. Kuryliszyn**, W. Paszkowicz, A. V. Zaslonskin, Z. Kovalyuk, XXIX International School on Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec, 2000.
2. „Anomalous Hall Effect in $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Eu}_y\text{Te}$ Mixed Crystals”, K. Racka, **I. Kuryliszyn**, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, E. I. Slynko, V. E. Slynko, XXX International School on Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec, 2001.
3. „Anomalous Hall effect in $\text{Sn}(1-x-y)\text{Mn}(x)\text{Eu}(y)\text{Te}$ and $\text{Sn}(1-x-y)\text{Mn}(x)\text{Er}(y)\text{Te}$ mixed crystals”, K. Racka, **I. Kuryliszyn**, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, J. M. Broto, O. Portugall, H. Rakoto, H. Raquet, V. K. Dugaev, E. I. Slynko, V. E. Slynko, 2nd International Conference on the Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Semiconductors, Würzburg, 2002.
4. „IV-VI ferromagnetic semiconductors recent studies”, W. Dobrowolski, B. Brodowska, M. Arciszewska, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, V. Domukhovski, M. Wójcik, V. E. Slynko, E. I. Slynko, and V. K. Dugaev, XXIX International Conference on the Physics of Semiconductors, Vienna, 2006.
5. „Raman Scattering from $\text{ZnO}(\text{Fe})$ Nanoparticles”, N. Romčević, R. Kostić, M. Romčević, B. Hadžić, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, U. Narkiewicz, D.

17 września 2018

- Sibera, XXXVII International School on the Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec, 2008.
6. „Raman scattering from ZnO doped with Fe, Mn and Co nanoparticles”, B. Hadžić, N. Romčević, M. Romčević, R. Kostić, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, U. Narkiewicz, and D. Sibera, European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting, Warsaw, 2010.
 7. „Raman scattering from ZnO doped with Fe, Mn and Co nanoparticles”, B. Hadžić, N. Romčević, M. Romčević, R. Kostić, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, U. Narkiewicz, and D. Sibera, 14th International Conference on II-VI Compounds, St. Petersburg, 2011.
 8. „Structural and magnetic properties of ZnO nanocrystals doped with transition metal ions”, W. Dobrowolski, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, B. Hadžić, N. Romčević, U. Narkiewicz, and D. Sibera, International Conference on Advanced Materials Isfahan, 2012.
 9. „Raman Scattering from ZnO(Mn) nanoparticles”, B. Hadžić, M. Gilić, M. Petrović-Damjanović, N. Romčević, J. Trajić, D. Timotijević, M. Romčević, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, W. Dobrowolski, U. Narkiewicz, D. Sibera; ICOM 2012, The 3rd International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, Belgrade, 2012.
 10. „Influence of Preparation Conditions on the Iron Oxide/Graphene Composite Properties”, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz-Pawlicka, K. Ciok, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, L. Stobinski, The 18th International Conference of the Union of Materials Research Societies in Asia, Taipei, 2017.
 11. „Far-Infrared spectroscopy of laser power modified MnO nanoparticles”, N. Romčević, B. Babić, B. Hadžić, **I. Kuryliszyn-Kudelska**, M. Romčević, W. Dobrowolski, 2nd International Conference on Environment, Chemical Engineering & Materials, ECEM '18, Malta, June 22-24, 2018.

17 września 2018

6.16. Prace zaprezentowane przez habilitantkę podczas krajowych**a) warsztatów (referaty)**

1. I. Kuryliszyn „Magnetoptyczne właściwości kryształów MgMnTe o strukturze blendy cynkowej”, III Warsztaty Fizyki Półprzewodników Półmagnetycznych, Obory, 1998.
2. I. Kuryliszyn „Magnetyczne Właściwości Kryształów $Pb_{1-x-y-z}Mn_xEu_ySn_zTe$ i $Pb_{1-x-y}Mn_xEu_yTe$ ”, V Warsztaty Fizyki Półprzewodników Półmagnetycznych, Obory, 2000.
3. I. Kuryliszyn „Termiczna obróbka warstw GaMnAs”, VII Warsztaty Fizyki Półprzewodników Półmagnetycznych, Obory, 2002.

b) konferencji

1. I. Kuryliszyn-Kudelska, W. D. Dobrowolski, Ł. Kilański, B. Romčević, N. Romčević, D. Sibera, U. Narkiewicz, „Magnetyczne własności nanokrystalicznego ZnO domieszkowanego MnO, CoO oraz Fe_2O_3 ”, Krajowa Konferencja Nanotechnologii, Warszawa, 2009.

6.17. Doświadczenie redakcyjne

Współredaktor dwóch numerów Acta Physica Polonica A (APPA Vol. 112 No. 2, 2007 oraz Vol. 114 No. 25, 2008). W numerach tych zostały opublikowane materiały pokonferencyjne: teksty referatów zaproszonych oraz oryginalne prace.

Warszawa
17/09/2018
miejsce i data

Izabela Kudelska
Izabela Kudelska

7. Bibliografia

- [1] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science 287, 1019 (2000). <https://doi.org/10.1126/science.287.5455.1019>
- [2] T. Dietl, Semicond. Sci. Technol. 17, 377 (2002). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/17/4/310> 17, 377 (2002)
- [3] E. C. D. da Silva, T. Dietl, W. D. Dobrowolski, J. Gutowski, B. Hönerlage, F. Matsukura, B. K. Meyer, H. Ohno, K. Sebal, T. Story, D. Strauch, T. Voss, in: Landolt-Börnstein, Numerical Data and

17 września 2018

Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III: Condensed Matter, Volume 44, Editor: W. Martienssen, Springer-Verlag Berlin – Heidelberg (2011).

[4] D. Jagadish, S. J. Pearton, *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Oxford: Elsevier, Oxford (2006).

[5] K. Karthika, K. Ravichandran, J. Mater. Sci. Technol. 31, 1111 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.09.001>

[6] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Niasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin, J. Nanosci. Nanotechnol. 8, 2836 (2008). <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.017>

[7] A.-H. Lu, E. L. Salabas, and F. Schüth, Angew. Chem. Int. Ed. 46, 1222 (2007).
<https://doi.org/10.1002/anie.200602866>

[8] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, J. Phys. D: Appl. Phys. 36, R167 (2003).
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/201>

[9] S. Purushotham and R. V. Ramanujan, J. Appl. Phys. 107, 114701 (2010).
<https://doi.org/10.1063/1.3432757>

[10] M. A. Merlos Rodrigo, L. Krejcova, J. Kudr, N. Cernei, P. Kopel, L. Richtera, A. Moulick, D. Hynek, V. Adam, M. Stiborova, T. Eckschlager, Z. Heger, O. Zitka, J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci. 1039, 17 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2016.10.018>

[11] O. Zitka, N. Cernei, Z. Heger, M. Matousek, P. Kopel, J. Kynicky, M. Masarik, R. Kizek, V. Adam, Electrophoresis 34, 2639 (2013). <https://doi.org/10.1002/elps.201300114>.

[12] A. M. J. Jimenez, M. A. M. Rodrigo, V. Milosavljevic, S. Krizkova, P. Kopel, Z. Heger, V. Adam, Sens. Actuators B Chem. 240, 503 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.091>.

[13] Z. Heger, N. Cernei, S. Krizkova, M. Masarik, P. Kopel, P. Hodek, O. Zitka, V. Adam, R. Kizek, Sci. Rep. 5, 8868 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep08868>.

[14] C. C. Berry, A. S. G. Curtis, J. Phys. D: Appl. Phys. 36, R198 (2003).
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/203>.

[15] A. K. Gupta, M. Gupta, Biomaterials 26, 3995 (2005).
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.10.012>.

[16] F. K. H. Van Landeghem, K. Maier-Hauff, A. Jordan, K.-T. Hoffmann, U. Gneveckow, R. Scholz, B. Thiesen, W. Brück, A. von Deimling, Biomaterials 30, 52 (2009).
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.09.044> pmid:18848723.

[17] S. M. Ryan & D. J. Brayden, Curr. Opin. Pharmacol. 18, 120 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.coph.2014.09.017>.

[18] C. Osorio-Cantillo, A. N. Santiago-Miranda, O. Perales-Perez, Y. Xin, J. Appl. Phys. 111, 07B324 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.3676620>.

[19] J. H. Lee, Y. M. Huh, Y. W. Jun, J. W. Seo, J. T. Jang, H. T. Song, S. Kim, E. J. Cho, H. G. Yoon, J. S. Suh, J. Cheon, Nat. Med. 13, 95 (2007). <https://doi.org/10.1038/nm1467>.

17 września 2018

- [20] Q. M. Kainz, S. Fernandes, C. M. Eichenseer, F. Besostri, H. Korner, R. Muller, O. Reiser, *Faraday Discuss.* 175, 27 (2014). <https://doi.org/10.1039/c4fd00108g>.
- [21] S. Chattopadhyay, S. Kumar, D. S. Tripathy, P. Pramanik, S. Roy, *J. Biol. Inorg. Chem.* 20, 123 (2015) 20, 123. <https://doi.org/10.1007/s00775-014-1221-7>.
- [22] I. Djerdj, Z. Jagličić, D. Arčon, and M. Niederberger, *Nanoscale* 2, 1096 (2010). <https://doi.org/10.1039/c0nr00148a>.
- [23] P. Che, W. Liu, L. Guo, L. He, and C. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, 2563 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.03.047>.
- [24] X. Luo, W. T. Lee, G. Xing, N. Bao, A. Yonis, D. Chu, J. Lee, J. Ding, S. Li, S. Yi, *Nanoscale Res. Lett.* 9, 625 (2014). <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-625>.
- [25] X. Wang, R. Zheng, Z. Liu, Ho-pui Ho, J. B. Xu, and S. P. Ringer, *Nanotechnology* 19, 455702 (2008). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/45/455702>.
- [26] H. B. Wang, H. Wang, C. Zhang, F. J. Yang, C. P. Yang, H. S. Gua, Li Q. Zhou, Y. Jiang, *Mater. Chem. Phys.* 113, 884 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.08.063>.
- [27] J. H. Yang, L. Y. Zhao, X. Ding, L. L. Yang, Y. J. Zhang, Y. X. Wang, and H. L. Liu, *Mater. Sci. Eng. B* 162, 143 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.03.020>.
- [28] D. A. A. Santos, M. A. Macedo, *Physica B* 407, 3229 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.073>.
- [29] I. Zhitomirsky, M. Niewczas, A. Petric, *Mater. Manuf. Processes* 18, 719 (2003). <https://doi.org/10.1081/AMP-120024971>.
- [30] J. Luo, J. K. Liang, Q. L. Liu, F. S. Liu, Y. Zhang, B. J. Sun, G. H. Rao, *J. Appl. Phys.* 97, 086106 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1873058>.
- [31] M. A. White, S. T. Ochsenein, and D. R. Gamelin, *Chem. Mater.* 20, 7107 (2008). <https://doi.org/10.1021/cm802280g>.
- [32] R. Vinod, M. Junaid Bushiri, P. Sajan, S. R. Achary, V. Munoz-Sanjose, *Phys. Stat. Solidi A* 211, 1155 (2014). <https://doi.org/10.1002/pssa.201330394>.
- [33] J. B. Wang, G. J. Huang, X. L. Zhong, L. Z. Sun, Y. C. Zhou, E. H. Liu, *Appl. Phys. Lett.* 88, 252502 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2208564>.
- [34] J. E. Ramos, M. Montero-Munoz, J. A. H. Coaquira, J. E. Rodriguez-Paez, *J. Low. Temp. Phys.* 179, 42 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10909-014-1246-x>.
- [35] R. W. Chantrell, N. Walmsley, J. Gore, M. Maylin, *Phys. Rev. B* 63, 024410 (2000). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.024410>.
- [36] D. Fiorani, A. M. Testa, E. Tronc, F. Lucari, F. D'Orazio, M. Nogués, *J. Magn. Magn. Mater.* 226, 1942 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00680-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00680-6).
- [37] J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.* 98, 283 (1997). <https://doi.org/10.1002/9780470141571.ch4>

17 września 2018

- [38] Y. Fukuma, F. Odawara, H. Asada, and T. Koyanagi, *Phys. Rev. B* 78, 104417 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.104417>.
- [39] X. M. Cheng and C. L. Chien, *J. Appl. Phys.* 93, 7876 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1556125>.
- [40] E. Chikoidze, M. Boshta, M. H. Sayed, and Y. Dumont, *J. Appl. Phys.* 113, 043713 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4775769>.
- [41] A. Wójcik, M. Godlewski, E. Guziewicz, K. Kopalko, R. Jakiela, M. Kiecana, M. Sawicki, M. Guziewicz, M. Putkonen, L. Niinisto, Y. Dumont, and N. Keller, *Appl. Phys. Lett.* 90, 082502 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2591281>.
- [42] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* 79, 988 (2001). <https://doi.org/10.1063/1.1384478>.
- [43] S. W. Lim, D.-K. Hwang, J.-M. Myoung, *Solid State Commun.* 125, 231 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00804-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00804-9).
- [44] C. Liu, F. Yun, and H. Morkoç, *J. Mater. Sci.-Mater. El.* 16, 555 (2005). <https://doi.org/10.1007/s10854-005-3232-1>.
- [45] A. C. Tuan, J. D. Bryan, A. B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D. E. McCready, D. Gaspar, M. H. Engelhard, J. W. Rogers, Jr., K. Krishnan, D. R. Gamelin, and S. A. Chambers, *Phys. Rev. B* 70, 054424 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.054424>.
- [46] Z. Zuo, M. Morshed, W. P. Beyermann, J.-G. Zheng, Y. Xin, and J. Liu, *AIP Advances* 3, 032110 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4794799>.
- [47] A. K. Pradhan, K. Zhang, S. Mohanty, J. B. Dadson, and D. Hunter, *Appl. Phys. Lett.* 86, 152511 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1897827>.
- [48] C. Wang, Z. Chen, Y. He, L. Li, D. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* 255, 6881 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.008>.
- [49] P. L. Hadimani, S. S. Ghosh, A. Sil, *Superlattices Microstruct.* 120, 199 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.05.029>.
- [50] U. Ilyas, T. L. Tan, P. Lee, R. V. Ramanujan, F. Li, S. Zhang, R. Chen, H. D. Sun, R. S. Rawat, *J. Magn. Magn. Mater.* 344, 171 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.05.040>.
- [51] M. Sawicki, E. Guziewicz, M. I. Łukasiewicz, O. Proselkov, I. A. Kowalik, W. Lisowski, P. Dłuzewski, A. Wittlin, M. Jaworski, A. Wolska, W., R. Jakiela, B. S. Witkowski, L. Wachnicki, M. T. Klepka, F. J. Luque, D. Arvanitis, J. W. Sobczak, M. Krawczyk, A. Jablonski, W. Stefanowicz, D. Sztienkiel, M. Godlewski, and T. Dietl, *Phys. Rev. B* 88, 085204 (2013). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.085204>.
- [52] M. Opel, K.-W. Nielsen, S. Bauer, S. T. B. Goennenwein, J. C. Cezar, D. Schmeisser, J. Simon, W. Mader, R. Gross, *Eur. Phys. J. B* 63, 437 (2008). <https://doi.org/10.1140/epjb/e2008-00252-4>.
- [53] J. H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, and W. K. Choo, *J. Appl. Phys.* 92, 6066 (2002). <https://doi.org/10.1063/1.1513890>.

17 września 2018

- [54] T. Tietze, M. Gacic, G. Schütz, G. Jakob, S. Brück, and E. Goering, *New J. Phys.* 10, 055009 (2008). <https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/5/055009>.
- [55] S. Mal, S. Nori, J. Narayan, J. T. Prater, and D. K Paszkowicz. Avasthi, *Acta Mater.* 61, 2763 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.071>.
- [56] B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova, A. A. Myatiev, P. B. Straumal, G. Schütz, P. A. V. Aken, E. Goering, and B. Baretzky, *Phys. Rev. B* 79, 205206 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.205206>.
- [57] X. J. Liu, C. Song, F. Zeng, F. Pan, B. He, and W. S. Yan, *J. Appl. Phys.* 103, 093911 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2919065>.
- [58] J. H. Park, M. G. Kim, H. M. Jang, and S. Ryu, Y. M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 84, 1338 (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1650915>.
- [59] A. Ney, A. Kovacs, V. Ney, S. Ye, K. Ollefs, T. Kammermeier, F. Wilhelm, A. Rogalev, and R. E. Dunin-Borkowski, *New J. Phys.* 13, 103001 (2011). <https://doi.org/10.1088/1367-2630/13/10/103001>.
- [60] J. Zhang, R. Skomski, and D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* 97, 10D303S (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1845858>.
- [61] P. Sharma, A. Gupta, F. J. Owens, A. Inoue, K. V. Rao, *J. Magn. Magn. Mater.* 282, 115 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.04.028>.
- [62] T. Dietl, *Acta Phys. Pol. A* 111, 27 (2007). <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.111.27>.
- [63] S. Ostanin, A. Ernst, L. M. Sandratskii, P. Bruno, M. Dane, I. D. Hughes, J. B. Staunton, W. Hergert, I. Mertig, J. Kudrnovsky, *Phys. Rev. Lett.* 98, 016101 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.016101>.
- [64] F. Rebib, N. Laidani, G. Gottardi, V. Micheli, R. Bartali, Y. Jestin, E. Tomasella, M. Ferrari, L. Thomas, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 43, 363 (2008). <https://doi.org/10.1051/epjap:2008129>.
- [65] L. Q. Zhu, Q. Fang, G. He, M. Liu, L. D. Zhang, *Nanotechnology* 16, 2865 (2005). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/12/022>.
- [66] S. Wang, G. Xia, X. Fu, H. He, J. Shao, Z. Fan, *Thin Solid Films* 515, 3352 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.09.020>.
- [67] S. P. S. Badwal, *Solid State Ionics* 143, 39 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00831-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00831-1).
- [68] R. H. French, S. J. Glass, F. S. Ohuchi, Y. N. Xu, W. Y. Ching, *Phys. Rev. B* 49, 5133 (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.5133>.
- [69] N. H. Hong, C. K. Park, A. T. Raghavender, O. Ciftja, N. S. Bingham, M. H. Phan, H. Srikanth, *J. Appl. Phys.* 111, 07C302 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.3670577>.
- [70] T. V. Thamaraiselvi and S. Rajeswari, *Trends Biomater. Artif. Organs* 18, 9 (2004).

17 września 2018

- [71] Y. W. Chen, J. Moussi, J. L. Drury, J. C. Wataha, *Expert Rev. Med. Devices* 13, 945 (2016). <https://doi.org/10.1080/17434440.2016.1230017>.
- [72] C. M. Cristache, M. Burlibaşa, G. Cristache, S. Drafta, I. A. Popovici, A. A. Iliescu, S. Zisi, L. Burlibaşa, *Metalurgia Inter.* 116, 18 (2011).
- [73] S. Kumar, S. Kumar, S. Tiwari, S. Srivastava, M. Srivastava, B. K. Yadav, S. Kumar, T. T. Tran, A. K. Dewan, A. Mulchandani, J. G. Sharma, S. Maji, and B. D. Malhotra, *Adv. Sci.* 2, 1500048 (2015). <https://doi.org/10.1002/advs.201500048>.
- [74] J. Okabayashi, S. Kono, Y. Yamada, and K. Nomura, *AIP Advances* 1, 042138 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3662044>.
- [75] F. L. Garcia, V. Gonzaga de Resende, E. De Grave, A. Peigney, A. Barnabe, C. Laurent, *Mater. Res. Bull.* 44, 1301 (2009). <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2008.12.014>.
- [76] M. Chandra Dimri, H. Kooskora, J. Pahapill, E. Joon, I. Heinmaa, J. Subbi, R. Stern, *Phys. Stat. Solidi A* 208, 172 (2011). <https://doi.org/10.1002/pssa.201026304>.
- [77] J. Yu, L. B. Duan, Y. C. Yang, G. H. Rao, *Physica B* 403, 4264 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.09.015>.
- [78] A. Pucci, A., G. Clavel, M.-G. Willinger, D. Zitoun, and N. Pinna, *J. Phys. Chem. C* 113, 12048 (2009). <https://doi.org/10.1021/jp9029375>.
- [79] N. H. Hong, M. B. Kanoun, S. Goumri-Said, J.-H. Song, E. Chikoidze, Y. Dumont, A. Ruyter, and M. Kurisu, *J. Phys.: Condens. Matter.* 25, 436003 (2013). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/43/436003>.
- [80] N. H. Hong, C.-K. Park, A. T. Raghavender, A. Ruyter, E. Chikoidze, and Y. Dumont, *J. Magn. Magn. Mater.* 324, 3013 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.04.047>.
- [81] A. Debernardi, D. Sangalli, A. Lamperti, E. Cianci, P. Lupo, F. Casoli, F. Albertini, L. Nasi, R. Ciprian, and P. Torelli, *J. Appl. Phys.* 115, 17D718 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4865466>.
- [82] S. Ning, P. Zhan, Q. Xie, Z. Li, and Z. Zhang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46, 445004 (2013). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/44/445004>.
- [83] J. Zippel, M. Lorenz, A. Setzer, G. Wagner, N. Sobolev, P. Esquinazi, M. Grundmann, *Phys. Rev. B* 82, 125209 (2010). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125209>.
- [84] S. F. Wang, F. Gu, M. K. Lu, G. J. Zhou, Z. P. Ai, D. Xu, D. R. Yuan, *J. Cryst. Growth* 257, 84 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01417-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01417-9).
- [85] S. Davison, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *J. Solid State Chem.* 3, 47 (1988). [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90052-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90052-7).
- [86] A. Ali, H. Zafar, M. Zia, I. ul Haq, A. Rehman Phull, J. Sarfraz Ali, A. Hussain, *Nanotechnol. Sci. Appl.* 9, 49 (2016). <https://doi.org/10.2147/NSA.S99986>.
- [87] K. Ravichandran, K. Karthika, M. Baneto, K. Shanthakumari, K. C. Lalithanbika, *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* 26, 1812 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2615-6>.

17 września 2018

- [88] H. Liu, J. Yang, Y. Zhang, L. Yang, M. Wei, X. Ding, J. Phys.: Condens. Matter. 2, 145803 (2009). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/14/145803>.
- [89] A. Baranowska-Korczyc, A. Reszka, K. Sobczak, B. Sikora, P. Dziawa, M. Aleszkiewicz, Ł. Kłopotowski, W. Paszkowicz, P. Dłużewski, B. J. Kowalski, T. A. Kowalewski, M. Sawicki, D. Elbaum, K. Fronc, J. Sol-Gel Sci. Technol. 61, 494 (2012). <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2650-1>.
- [90] I. Soumahoro, R. Moubah, G. Schmerber, S. Colis, M. Ait Aouaj, M. Abd-lefdil, N. Hassanain, A. Berrada, A. Dinia, Thin Solid Films 518, 4593 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.12.039>.
- [91] J. Wang, J. Wan, K. Chen, Mat. Lett. 64, 2373 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.062>.
- [92] D. A. A. Santos, M. A. Macedo, Physica B 407, 3229 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.073>.
- [93] N. H. Hong, J. Sakai, V. Brize, J. Phys: Condens. Matter. 19, 036219 (2007). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/3/036219>.
- [94] J. L. Dormann, D. Fiorani, R. Cherkaoui, L. Spinu, F. Lucari, F. D'Orazio, M. Nogues, E. Tronc, J. P. Jolivet, A. Garcia, Nanostructured Mat. 12, 757 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(99\)00231-7](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00231-7).
- [95] K. Parekh, L. Almásy, H. S. Lee, R. V. Upadhyay, Appl. Phys. A 106, 223 (2012). <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6564-0>.
- [96] J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction* (London: Taylor and Francis) (1993).
- [97] G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca, M. P. Morales, J. Appl. Phys. 94, 3520 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1599959>.
- [98] J. L. Dorman, D. Fiorani, E. Tronc, Adv. Chem. Phys. 98, 283 (1997). <https://doi.org/10.1002/9780470141571.ch4>.
- [99] J. L. Dormann, D. Fiorani, J. L. Tholence, C. Sella, J. Magn. Magn. Mater. 35, 117 (1983). [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(83\)90470-5](https://doi.org/10.1016/0304-8853(83)90470-5).
- [100] J. Zhang, C. Boyd, W. Luo, Phys. Rev. Lett. 77, 390 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.390>.
- [101] D. Eberbeck, H. Ahlers, J. Magn. Magn. Mater. 192 (1999) 148. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00385-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00385-0).
- [102] T. Telem Shafir, T. Fried, G. Markovich, J. Chem. Phys. 123, 204715 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.2126663>.
- [103] C. Yao, O. Zeng, G. F. Goya, T. Torres, J. Liu, H. Wu, M. Ge, Y. Zeng, J. Z. Jiang, J. Phys. Chem. C 111, 12274 (2007). <https://doi.org/10.1021/jp0732763>.

17 września 2018

- [104] A. Ney, K. Ollefs, S. Ye, T. Kammermeier, V. Ney, T. C. Kaspar, S. A. Chambers, F. Wilhelm, and A. Rogalev, *Phys. Rev. Lett.* 100, 157201 (2008). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.157201>.
- [105] R. Varadhaseshan, S. Meenakshi Sundar, and C. Prema, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 66, 10602 (2014). <https://doi.org/10.1051/epjap/2014130316>.
- [106] Y.-F. Liao, T.-W. Huang, M.-Z. Lin, K.-L. Yub, H.-S. Hsu, T.-Hsun Lee, Chih-Hao Lee, J. C. A. Huang, *J. Magn. Magn. Mater.* 310, e818 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.774>.
- [107] J. Wojnarowicz, S. Kusnieruk, T. Chudoba, S. Gierlotka, W. Lojkowski, W. Knoff, M. I. Lukasiewicz, B. S. Witkowski, A. Wolska, M. T. Klepka, T. Story, and M. Godlewski, *Beilstein J. Nanotechnol.* 6, 1957 (2015). <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.200>.
- [108] P. Che, W. Liu, L. Guo, L. He, C. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, 2563 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.03.047>.
- [109] P. Dutta, M. S. Seehra, S. Thota, and K. Kumar, *J. Phys.: Condens. Matter.* 20, 015218 (2008). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/01/015218>.
- [110] E. L. Salabas, A. Rupleker, F. Kleitz, F. Radu, and F. Schuth, *Nano Lett.* 6, 2977 (2006). <https://doi.org/10.1021/nl060528n>.
- [111] S. Takada, M. Fijii, S. Kohiki, T. Babasaki, H. Deguchi, M. Mitom, and M. Oku, *Nano Lett.* 1, 379 (2001). <https://doi.org/10.1021/nl015538x>.
- [112] H. J. Kim, I. C. Song, J. H. Sim, H. Kim, Y. E. Ihm, *J. Appl. Phys.* 95, 7388 (2004). <https://doi.org/10.1063/1.1688571>.
- [113] T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* 78, 958 (2001). <https://doi.org/10.1063/1.1348323>.
- [114] J. Panda, I. Sasmal, T. K. Nath, *AIP Advances* 6, 035118 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4944837>.
- [115] C. Liu, F. Yun, H. Morkoç, *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* 16, 555 (2005). <https://doi.org/10.1007/s10854-005-3232-1>.
- [116] J. D. Rall, S. Thota, J. Kumar, and M. S. Seehra, *Appl. Phys. Lett.* 100, 252407 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4729817>.
- [117] R. J. Tackett, J. G. Parson, B. I. Machado, S. M. Gaytan, L. E. Murr, and C. E. Botez, *Nanotechnology* 21, 3657031 (2010). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/36/365703>.
- [118] A. Lamperti, E. Cianci, R. Ciprian, L. Capasso, E. Weschke, and A. Debernardi, *J. Vac. Sci. Technol. A* 36, 02D404 (2018). <https://doi.org/10.1116/1.5016028>.
- [119] D. Sangalli, E. Cianci, A. Lamperti, R. Ciprian, F. Albertini, F. Casoli, P. Lupo, L. Nasi, M. Campanini, A. Debernardi, *Eur. Phys. J. B* 86, 211 (2013). <https://doi.org/10.1140>.
- [120] F. J. Berry, M. H. Loretto, M. R. Smith, *J. Solid State Chem.* 83, 91 (1989). [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90057-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90057-1).

17 września 2018

- [121] V. V. Kriventsov, D. I. Kochubey, Yu. V. Maximov, I. P. Suzdalev, M. V. F. J. Berry, M. H. Loretto, M. R. Smith, J. Solid State Chem. 83, 91 (1989). Tsodikov, J. A. Navio, M. C. Hidalgo, G. Colón, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 470, 341 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)01071-3](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01071-3).
- [122] G. Štefanić, B. Gržeta, K. Nomura, R. Trojko, S. Musić, J. Alloys Comp. 327, 151 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01401-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01401-3).
- [123] G. Štefanić, S. Musić, S. Popović, K. Nomura, J. Mol. Struct. 480-481, 627 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(98\)00828-X](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(98)00828-X).
- [124] J. A. Gaj, R. Planel, and G. Fishman, Solid State Commun. 29, 435 (1979). [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(79\)91211-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(79)91211-0).
- [125] J. B. Gosk, M. Drygaś, J. F. Janik, M. Palczewska, R. T. Paine, and A. Twardowski, J. Phys. D: Appl. Phys. 39, 3717 (2006). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/17/001>.
- [126] J. Zippel, M. Lorenz, A. Setzer, M. Rothermel, D. Spemann, P. Esquinazi, M. Grundmann, G. Wagner, R. Denecke, and A. A. Timopheev, J. Phys. D: Appl. Phys. 46, 275002 (2013). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/27/275002>.
- [127] G. Clavel, M. G. Willinger, D. Zioun, and N. Pinna, Eur. J. Inorg. Chem. 6, 863 (2008). <https://doi.org/10.1002/ejic.200700977>.
- [128] S. K. Srivastava, P. Lejay, B. Barbara, O. Boisron, S. Pailhes, and G. Bouzerar, J. Appl. Phys. 110, 043929 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3626788>.