

Dr Łukasz Kilański
Instytut Fizyki PAN

Autoreferat

Spis treści:

| | |
|--|-----------|
| 1. Dane osobowe | 2 |
| 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne | 2 |
| 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu | 2 |
| 4. Wskazanie osiągnięcia naukowego | 3 |
| 4.a. Tytuł osiągnięcia naukowego..... | 3 |
| 4.b. Cykl publikacji stanowiący osiągnięcie naukowe..... | 3 |
| 4.c. Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania | 5 |
| 4.c.1. Metodologia | 5 |
| 4.c.1.1. Wstęp | 5 |
| 4.c.1.2. Motywacja badań..... | 5 |
| 4.c.1.3. Tezy badawcze..... | 8 |
| 4.c.1.4. Zadania badawcze..... | 7 |
| 4.c.1.5. Metody badawcze | 9 |
| 4.c.2. Najważniejsze wyniki naukowe stanowiące przedmiot habilitacji..... | 11 |
| 4.c.2.1. Jednorodny rozkład stały | 11 |
| 4.c.2.1.a. Oddziaływania RKKY w kryształach $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ | 11 |
| 4.c.2.1.b. Oddziaływania nadwymiany w kryształach $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ | 14 |
| 4.c.2.1.c. Jednorodny rozkład Mn w kryształach $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ | 16 |
| 4.c.2.1.d. Defekty sieci krystalicznej $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ | 17 |
| 4.c.2.1.e. Przewodnictwo kryształów $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ | 22 |
| 4.c.2.1.f. Oscylacje oporności w kryształach $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ | 24 |
| 4.c.2.1.g. Podsumowanie..... | 25 |
| 4.c.2.2. Kompozyty ferromagnetyczne..... | 26 |
| 4.c.2.2.a. Kontrola efektów magnetooporowych w $Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs_2$ | 26 |
| 4.c.2.2.b. Samoorganizacja klastrów w kompozytach $ZnSnAs_2+MnAs$ | 31 |
| 4.c.2.2.c. Wysokotemperaturowy ferromagnetyzm kompozytów $Zn_{1-x}Mn_xSnSb_2+MnSb$ | 35 |
| 4.c.2.2.d. Kontrola właściwości elektrycznych kryształów $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ | 40 |
| 4.c.2.2.e. Magnetoopor kompozytowych kryształów $Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs_2$ | 44 |
| 4.c.2.2.f. Podsumowanie..... | 45 |
| 4.c.3. Wnioski..... | 46 |
| 4.c.4. Bibliografia | 47 |
| 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych | 50 |
| 5.a. Podsumowanie dokonań naukowych przed otrzymaniem tytułu magistra | 50 |
| 5.b. Podsumowanie dokonań naukowych przed otrzymaniem tytułu doktora..... | 50 |
| 5.c. Staż podoktorski w Laboratorium Spektroskopii Pozytronowej Defektów | 54 |
| 5.d. Podsumowanie dokonań naukowych podczas pracy na stanowisku adiunkta niewchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej | 54 |
| 5.e. Rozwój instrumentacji do pomiarów magnetometrycznych..... | 58 |
| 5.f. Przyszłe plany i kierunki badawcze | 59 |

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk
Warszawa, 27 lutego 2017 roku

1. Imię i Nazwisko.

Łukasz Kilański

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

- 2.1. Nazwa stopnia: doktor nauk fizycznych
Miejsce uzyskania: Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, Polska
Rok uzyskania: 2010 r.
Tytuł rozprawy: „Magnetyzm półprzewodników o strukturze CuFeS₂ oraz NaCl na przykładach (Cd,Zn)MnGeAs₂ oraz GeSnMnEuTe”
- 2.2. Nazwa stopnia: magister inżynier
Miejsce uzyskania: Wydział Fizyki Technicznej, Informatyki i Matematyki Stosowanej, Politechnika Łódzka, Polska
Rok uzyskania: 2006 r.
- 2.3. Nazwa dyplomu: technik ekonomista
Miejsce uzyskania: II Liceum Ekonomiczne, Łódź, Polska
Rok uzyskania: 2001 r.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych.

- 3.1. Nazwa stanowiska: adiunkt
Miejsce pracy: Oddział Fizyki Półprzewodników, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, Polska
Okres pracy: od 25.08.2011 r. do teraz
- 3.2. Nazwa stanowiska: staż podoktorski
Miejsce pracy: Wydział Fizyki Stosowanej, Uniwersytet Aalto, Espoo, Finlandia
Okres pracy: od 25.08.2010 r. do 24.08.2011 r.
- 3.3. Nazwa stanowiska: asystent
Miejsce pracy: Oddział Fizyki Półprzewodników, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, Polska
Okres pracy: od 01.07.2010 r. do 24.08.2010 r.
- 3.4. Nazwa stanowiska: staż naukowy
Miejsce pracy: Wydział Fizyki Stosowanej, Politechnika Helsińska, Espoo, Finlandia
Okres pracy: od 01.08.2007 r. do 31.10.2007 r.
- 3.5. Nazwa stanowiska: doktorant
Miejsce pracy: Oddział Fizyki Półprzewodników, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, Polska
Okres pracy: od 01.10.2006 r. do 17.06.2010 r.

4. Wskazanie osiągnięcia¹ wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego:

Jako osiągnięcie naukowe zgłaszam cykl 8 publikacji (H1-H8) powiązanych tematycznie pod tytułem:

„Oddziaływania magnetyczne oraz transport elektronowy w jednorodnych oraz nanokompozytowych półprzewodnikach II-IV-V₂ z Mn”

b) Na cykl publikacji składają się następujące artykuły:

H1. L. Kilański, K. Szalowski, R. Szymczak, M. Górski, E. Dynowska, P. Aleshkevych, A. Podgórn, A. Avdonin, W. Dobrowolski, I. V. Fedorchenko oraz S. F. Marenkin, "Low-dilution limit of Zn_{1-x}Mn_xGeAs₂: Electrical and magnetic properties", Journal of Applied Physics 114, 093908-1-9 (2013)
Impact factor (2013): 2.185
DOI: 10.1063/1.4820475

H2. L. Kilański, M. Górski, E. Dynowska, A. Podgórn, A. Avdonin, W. Dobrowolski, I.V. Fedorchenko oraz S.F. Marenkin, "Homogeneous limit of Cd_{1-x}Mn_xGeAs₂ alloy: electrical and magnetic properties" Journal of Applied Physics 115, 133917-1-6 (2014)
Impact factor (2014): 2.183
DOI: 10.1063/1.4870474

H3. L. Kilański, C. Rauch, F. Tuomisto, A. Podgórn, E. Dynowska, W. Dobrowolski, I.V. Fedorchenko oraz S.F. Marenkin, "Point defects and p-type conductivity in Zn_{1-x}Mn_xGeAs₂" Journal of Applied Physics 116, 023501-1-7 (2014)
Impact factor (2014): 2.183
DOI: 10.1063/1.4887118

H4. L. Kilański, I. V. Fedorchenko, M. Górski, A. Ślowska-Waniewska, N. Nedelko, A. Podgórn, A. Avdonin, E. Lähderanta, W. Dobrowolski, A.N. Aronov oraz S.F. Marenkin, "Magnetoresistance control in granular Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs₂ nanocomposite ferromagnetic semiconductors" Journal of Applied Physics 118, 103906-1-8 (2015)
Impact factor (2015): 2.101

¹ W przypadku, gdy osiągnięciem tym jest praca/prace wspólne, należy przedstawić oświadczenia wszystkich jej współautorów, określające indywidualny wkład każdego z nich w jej powstanie.

DOI: 10.1063/1.4930047

H5. I.V. Fedorchenko, L. Kilański, I. Zakharchuk, P. Geydt, E. Lahderanta, P.N. Vasilyev, N.P. Simonenko, A.N. Aronov, W. Dobrowolski oraz S.F. Marenkin, "Composites based on self-assembled MnAs ferromagnet nanoclusters embedded in ZnSnAs₂ semiconductor"

Journal of Alloys and Compounds 650, 277-284 (2015)

Impact factor (2015): 3.014

DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.08.006

H6. L. Kilański, M. Górska, A. Ślawska-Waniewska, S. Lewińska, R. Szymczak, E. Dynowska, A. Podgórn, W. Dobrowolski, U. Ralević, R. Gajić, N. Romčević, I.V. Fedorchenko oraz S.F. Marenkin,

"High temperature magnetic order in Zn_{1-x}Mn_xSnSb₂+MnSb nanocomposite ferromagnetic semiconductors"

Journal of Physics: Condensed Matter 28, 336004-1-10 (2016)

Impact factor² (2015): 2.209

DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.08.006

H7. L. Kilański, A. Reszka, M. Górska, V. Domukhovski, A. Podgórn, B.J. Kowalski, W. Dobrowolski, I.V. Fedorchenko, A.N. Aronov oraz S.F. Marenkin,

"Composite Zn_{1-x}Cd_xGeAs₂ semiconductors: structural and electrical properties"

Journal of Physics: Condensed Matter 28, 495802-1-9 (2016)

Impact factor² (2015): 2.209

DOI: 10.1088/0953-8984/28/49/495802

H8. L. Kilański, P. Skupiński, S. Lewińska, E. Dynowska, A. Reszka, K. Grasz, R. Szymczak, A. Ślawska-Waniewska, M. Górska, B.J. Kowalski oraz W. Dobrowolski, "Homogeneous vs. composite Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs₂ crystals: magnetic interactions and transport properties"

Physical Review B **95**, 035206-1-10 (2017)

Impact factor² (2015): 3.718

DOI: 10.1103/PhysRevB.95.035206

Łukasz Kilański
27. 02. 2017r.

² W przypadku prac opublikowanych w 2016 oraz 2017 roku ze względu na brak wartości "impact factor" za 2016 i 2017 rok podałem wartość z 2015 roku.

c) Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

c.1. Metodologia

c.1.1. Wstęp

Współczesna elektronika opiera się zasadniczo na dwóch klasach urządzeń tj. przyrządach do przetwarzania oraz do magazynowania informacji. Przetwarzanie informacji realizowane jest za pomocą przyrządów opartych na materiałach półprzewodnikowych, zaś magazynowanie informacji jest realizowane przez przyrządy, których konstrukcja wykorzystuje warstwowe metale ferromagnetyczne. Głównym problemem uniemożliwiającym zwiększenie szybkości działania współcześnie produkowanych urządzeń elektronicznych jest konieczność komunikacji podzespołów przetwarzających oraz magazynujących informacje. Jednoznacznym oraz bezpośrednim rozwiązaniem tego problemu jest połączenie właściwości półprzewodników oraz metali ferromagnetycznych w jednym materiale tak, żeby zadania przetwarzania oraz magazynowania informacji mogły być realizowane przez pojedynczy przyrząd. *Spintronika półprzewodnikowa*³ jest uważana za najważniejsze z możliwych rozwiązań tego problemu, oferując kierunek rozwoju urządzeń hybrydowych, które mogą wykonać wszystkie trzy z operacji elektronicznych: logiki, komunikacji i przechowywania informacji, w tej samej technologii materiałowej [1-3]. Rozwój spintroniki półprzewodnikowej w ostatnich latach oferuje przełomowe rozwiązania w zakresie możliwych zastosowań praktycznych poprzez wykorzystanie szeregu zjawisk oraz efektów fizycznych, które są aktualnie intensywnie badane.

c.1.2. Motywacja badań

Spintronika półprzewodnikowa rozwija się w oparciu o półprzewodniki półmagnetyczne od dwóch dekad. Od czasu odkrycia w półprzewodnikach półmagnetycznych opartych na materiałach grupy IV-VI tj. w kryształach $Pn_{1-x}Sn_xMn_yTe$ [4] ferromagnetyzmu indukowanego przez daleko-zasięgowe oddziaływania magnetyczne przenoszone przez nośniki przewodnictwa (RKKY⁴) nastąpił gwałtowny wzrost zainteresowania badaniami ferromagnetyzmu półprzewodników półmagnetycznych. Aktualnie konwencjonalne, intensywnie badane i dobrze zrozumiane półprzewodniki ferromagnetyczne oparte na grupach III-V, II-VI i IV-VI układu okresowego pierwiastków mają duże znaczenie naukowe, ale nie wykazują ferromagnetyzmu w temperaturze pokojowej w próbkach jednorodnych [5,6]. Zastosowanie półprzewodników ferromagnetycznych w przyrządach spintroniki wymaga opracowania materiałów o temperaturze Curie, T_C , wyższej niż temperatura pokojowa. Większość doniesień literaturowych o właściwościach magnetycznych rozcieńczonych półprzewodników półmagnetycznych pokazuje temperaturę Curie o wartościach znacznie niższych niż 300 K [7], co czyni te związki mało użyteczne dla zastosowań praktycznych.

Jednym z zaproponowanych rozwiązań problemu niemożności zastosowania przyrządów spintroniki półprzewodnikowej jest *wykorzystanie hybrydowych układów niejednorodnych* bazujących na systemach kompozytowych typu półprzewodnik/ferromagnetyczne klastry z temperaturą Curie przekraczającą temperaturę pokojową. Spośród wielu badanych grup materiałów półprzewodniki grupy II-IV-V₂ są postrzegane jako ważna klasa materiałów, ponieważ oferują szereg ważnych właściwości umożliwiających ich łatwe zastosowanie

³ Termin ten został zaproponowany przez S. A. Wolfa w 1996 roku, jako nazwa dla inicjatywy DARPA dla nowych materiałów i urządzeń magnetycznych.

⁴ Skrót pochodzi od nazwisk odkrywców tj. Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida.

i integrację ze współcześnie stosowaną elektroniką. Związki chemiczne grupy II-IV-V₂ o strukturze chalkopiryty są potrójnymi analogami dwuskładnikowych materiałów III-V tj. GaAs oraz półprzewodników elementarnych grupy IV tj. Si oraz Ge. Tetragonalna struktura krystaliczna chalkopiryty jest zbliżona do struktury blendy cynkowej. W ten sposób wiele związków należących do grupy II-IV-V₂ wykazuje dopasowanie sieciowe do analogów z grupy III-V [8], dzięki czemu są kompatybilne z technologiami bazującymi m.in. na GaAs [9,10]. Związki chemiczne chalkopiryty są traktowane, jako potencjalne wydajne źródło spinowo-spolaryzowanych fotoelektronów ze względu na niezdegenerowany wierzchołek pasma walencyjnego [11]. Ponadto duże wartości nieliniowych współczynników optycznych dla kryształów CdGeAs₂ i prosta przerwa energetyczna w punkcie Γ strefy Brillouina [12] sprawia, że materiały grupy II-IV-V₂ nadają się do zastosowań w optyce nieliniowej.

Podobieństwo kryształów grupy II-IV-V₂ zawierających jony metali przejściowych do związków III-V tj. Ga_{1-x}Mn_xAs powoduje, iż dla niskich koncentracji jonów paramagnetycznych w stopie możliwe wydaje się wzmocnienie daleko-zasięgowych oddziaływań magnetycznych przenoszonych przez swobodne nośniki tj. oddziaływań RKKY a zarazem otrzymanie jednorodnego w objętości ferromagnetyka. Wzrost kryształów objętościowych trójskładnikowych arsenków tj. Ga_{1-x}Mn_xAs w warunkach równowagi termodynamicznej jest ograniczony przez niską rozpuszczalność Mn rzędu $x < 0.001$ [13]. Natomiast w związkach chemicznych grupy II-IV-V₂ rozpuszczalność jonów paramagnetycznych w kryształach objętościowych otrzymywanych w warunkach równowagi termodynamicznej jest znacząco większa (rzędu maksymalnie 5% molowych). Dzięki badaniom poświęconym oddziaływaniom RKKY w kryształach grupy II-IV-V₂ możliwe będzie sterowanie właściwościami magnetycznymi stopu. W pracach [14,15] opublikowanych w 2011 r. oraz 2012 r. zawierających jednostkowe wyniki pokazujące paramagnetyzm kryształu Zn_{0.947}Mn_{0.053}GeAs₂ wykazałem, iż rozpuszczalność jonów Mn w wybranych kryształach grupy II-IV-V₂ jest rzędu kilku procent molowych, zaś ten kierunek badań wymaga znacznego nakładu prac, aby możliwe było precyzyjne określenie potencjału jednorodnych półprzewodników półmagnetycznych bazujących na materiałach II-IV-V₂.

Ferromagnetyzm w temperaturze pokojowej został w ostatnich latach zaobserwowany w przypadku kilku przedstawicieli półprzewodników należących do grupy II-IV-V₂ zawierających Mn [16,17]. Istnieje szereg doniesień literaturowych, w których pokazano uporządkowanie ferromagnetyczne w materiałach takich jak Cd_{1-x}Mn_xGeP₂ [18], Zn_{1-x}Mn_xSnAs₂ [19] czy też Zn_{1-x}Mn_xGeP₂ [20] z temperaturami Curie, T_C , równymi odpowiednio 320 K, 329 K oraz 312 K. Początkowo zaproponowano, że uporządkowanie ferromagnetyczne w temperaturze pokojowej w tych materiałach może być spowodowane przez oddziaływania RKKY [21]. Innym wyjaśnieniem było powiązanie ferromagnetyzmu z obecnością defektów, które poprzez oddziaływania nadwymiany miałyby być odpowiedzialne za obserwowane właściwości magnetyczne chalkopiryty z Mn [22].

Oprócz powyższych możliwych wyjaśnień moje początkowe badania doświadczalne kryształów II-IV-V₂ z Mn wykazały, że ferromagnetyzm w temperaturze pokojowej z maksymalną T_C około 367 K w kryształach Zn_{1-x}Mn_xGeAs₂ [21] oraz z T_C około 323 K w kryształach Cd_{1-x}Mn_xGeAs₂ [23] wynika z obecności klasterów MnAs o różnych parametrach geometrycznych. W literaturze istniało zatem szereg sprzecznych wyjaśnień tego zjawiska, co wymagało weryfikacji oraz sprostowania. Stało się to jednym z powodów wyboru tej tematyki badawczej przeze mnie oraz skoncentrowanie wysiłków badawczych na zrozumieniu właściwości strukturalnych, magnetycznych oraz elektrycznych tej niezwykle istotnej i perspektywicznej grupy półprzewodników.

c.1.3. Tezy badawcze

Rozwój wiedzy związanej ze zrozumieniem właściwości strukturalnych, magnetycznych oraz elektrycznych wybranych krysztalów półprzewodnikowych grupy II-IV-V₂ zawierających jony manganu wymagał w 2010 roku postawienia oraz udowodnienia szeregu następujących tez badawczych:

- T1. Istnienie zakresu zawartości Mn w półprzewodnikach II-IV-V₂, w którym wykazują one cechy materiałów jednorodnych, a powyżej którego materiałów kompozytowych. Teza została zweryfikowana w oparciu o wyniki zebrane w pracach [H1-H8].
- T2. Istnienie daleko- oraz krótko-zasięgowych magnetycznych oddziaływań wymiennych prowadzących do sprzężenia jonów Mn w wybranych półprzewodnikach grupy II-IV-V₂ z Mn. Teza ta została szczegółowo zweryfikowana w pracach [H1,H2,H8].
- T3. Istnienie zjawisk lokalizacji nośników na centrach defektowych oraz wpływ jednorodnego rozkładu jonów Mn na efekty magnetotransportowe w wybranych półprzewodnikach II-IV-V₂ z Mn. Teza ta została zweryfikowana w pracach [H1-H3,H8].
- T4. Możliwość otrzymywania roztworów stałych Zn_{1-x-y}Cd_xGe_yAs₂ oraz kompozytów ferromagnetycznych Zn_{1-x-y}Cd_xGe_yAs₂+MnAs o zależnych od składu chemicznego właściwościach magnetycznych oraz elektrycznych. Teza ta została zweryfikowana w pracach [H4,H7].
- T5. Istnienie krótko-zasięgowych oddziaływań magnetycznych w matrycy wybranych kompozytowych półprzewodników II-IV-V₂ w związku z agregacją jonów magnetycznych w klasterach. Teza ta została poddana weryfikacji w pracach [H4-H8].
- T6. Istnienie wpływu obecności klasterów na transport oraz magnetotransport wybranych półprzewodników grupy II-IV-V₂ otrzymywanych w formie materiałów kompozytowych. Teza ta została zweryfikowana w pracach [H4-H8].

Wybrany cykl publikacji [H1-H8] umożliwił mi weryfikację powyższych tez naukowych.

c.1.4. Zadania badawcze

Kwestią o kluczowym znaczeniu w prowadzonych przeze mnie badaniach naukowych jest opis i zrozumienie właściwości strukturalnych, magnetycznych oraz magnetotransportowych wybranych materiałów grupy II-IV-V₂ z Mn. W ramach prac doświadczalnych wykonałem szereg pomiarów charakteryzujących właściwości badanych półprzewodników. Wykonane badania umożliwiły mi realizację następujących celów badawczych:

1. Poprawy właściwości strukturalnych krysztalów koncentrujących się nad eliminacją wytrąceń obcych faz krystalograficznych w stopach. Ważnym zagadnieniem z punktu widzenia możliwości aplikacyjnych jest zbadanie diagramu fazowego związków II-IV-V₂ w celu oszacowania zakresu składów chemicznych, dla których otrzymane krysztaly mają najlepszą jakość strukturalną. Podstawowe znaczenie dla rozwoju technologii otrzymywania ww. krysztalów mają badania granic jednorodnego rozpuszczania domieszki magnetycznych w stopie, występowania ich segregacji oraz badania defektów sieci krystalicznej. Z drugiej strony badania strukturalne podejmują istotny problem otrzymywania materiałów nanokompozytowych półprzewodnik – metal ferromagnetyczny bazujących na materiałach II-IV-V₂.
2. Poznanie mechanizmów fizycznych stojących za ciekawymi właściwościami magnetycznymi krysztalów należących do grupy II-IV-V₂ zawierających domieszki jonów magnetycznych Mn. Badania te prowadziłem w ramach działalności statutowej w IFPAN. Badania te zostały również dofinansowane przez MNiSW za pośrednictwem przyznanego grantu Iuventus-Plus pt. „Ferromagnetyczne nanokompozyty półprzewodnikowe grupy II-IV-V₂: właściwości magnetyczne, elektryczne i optyczne”, którym kierowałem w 2011

roku. Badania te skupiały się na szczegółowym poznaniu materiałów przy wykorzystaniu różnych metod magnetometrycznych. W wyniku przeprowadzonych badań określiłem szereg parametrów materiałowych krysztalów tj. temperatury krytyczne, spontaniczne namagnesowanie czy też pole koercji w funkcji istotnych parametrów: składu chemicznego czy też parametrów elektrycznych.

- a) Niezwykle ważnym zadaniem było poznanie właściwości krysztalów zawierających wytrącenia arsenku manganu, które (jak pokazały moje wstępne badania zamieszczone w rozprawie doktorskiej) w związkach tej grupy są przyczyną obserwacji ferromagnetyzmu w temperaturze pokojowej. Zbadałem problem występowania krótko-zasięgowych oddziaływań ferromagnetycznych, które towarzyszą oddziaływaniom daleko-zasięgowym przenoszonym przez swobodne nośniki ładunku. Zagadnienia te są niezwykle istotnym krokiem w kierunku prawidłowego zrozumienia mechanizmów fizycznych determinujących właściwości fizyczne krysztalów kompozytowych.
 - b) Prowadziłem również badania szeregu krysztalów, w których nie stwierdzono występowania segregacji domieszek magnetycznych. Obecność wytrąceń wiąże się ze znacznym pogorszeniem właściwości elektrycznych krysztalów. Ze względu na niskie ruchliwości nośników ładunku użycie krysztalów, w których występują klastery w urządzeniach elektroniki spinowej stoi pod znakiem zapytania. Stąd, jako jeden z celów postawiłem sobie badania poświęcone krysztalom o jednorodnym rozkładzie domieszek magnetycznych w objętości. Wzmocnienie daleko-zasięgowych oddziaływań magnetycznych przenoszonych przez swobodne nośniki (RKKY) umożliwi optymalizację właściwości magnetycznych materiału pod kątem otrzymania jednorodnego w objętości ferromagnetyka. Dane doświadczalne wykorzystane zostały przeze mnie do oszacowania stałych wymiany J_{dd} (jon-jon paramagnetyczny) oraz $J_{s,pd}$ (jon paramagnetyczny - swobodny nośnik ładunku). Oszacowana została również rola oddziaływań bezpośrednich oraz pośrednich w zmianach właściwości magnetycznych krysztalów wraz ze zmianą ich składu chemicznego.
3. Podjąłem po raz pierwszy w tej grupie materiałów ważny z punktu widzenia ich wykorzystania problem zbadania możliwości zmiany typu przewodnictwa oraz koncentracji nośników. Podjąłem szczegółowe badania przyczyn stojących za silnym przewodnictwem typu p obserwowanym w krysztalach $ZnGeAs_2$. Głównym celem związanym z optymalizacją właściwości elektronowych w/w krysztalów jest kontrola koncentracji nośników oraz ich ruchliwości. Zwiększenie koncentracji nośników do poziomu 10^{20} - 10^{21} cm^{-3} wzmocni oddziaływania RKKY w układzie i umożliwi pośrednią kontrolę własności magnetycznych krysztalów. Szereg prac dotyczących krysztalów należących do grupy II-IV- V_2 potwierdza możliwości ich domieszkowania.
 4. Kolejnym ważnym celem były dla mnie badania wpływu parametrów geometrycznych wytrąceń MnAs, obecnych w krysztalach II-IV- V_2 o wyższych zawartościach jonów Mn, na ich właściwości elektryczne. Zadanie to zostało przygotowane od strony technologicznej przez odpowiednio dobrane temperatury syntezy oraz przyspieszone chłodzenie krysztalów po zakończonej syntezie. Umożliwiło to agregację domieszek magnetycznych w klastery o kontrolowanych rozmiarach. Problem ten jest niezwykle ciekawy ze względów poznawczych oraz aplikacyjnych. Materiały, w których występują klastery ferromagnetyczne stanowią ważną i intensywnie rozwijaną w ostatnich latach grupę materiałów zwaną nanokompozytami. Dzięki obecności wytrąceń w tzw. granularnych ferromagnetykach obserwowano szereg istotnych z punktu widzenia możliwych aplikacji efektów (np. gigantycznego lub kolosalnego magnetooporu).

c.1.5. Metody badawcze

Synteza kryształów

Przygotowanie kryształów będących przedmiotem moich badań zostało przeprowadzone we współpracy z dwiema grupami technologów specjalizujących się we wzroście kryształów objętościowych półprzewodników zawierających domieszki magnetyczne Mn.

Synteza kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ (praca [H1] oraz [H3]), $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ (praca [H2]), $Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs_2$ (praca [H4]), $ZnSnAs_2+MnAs$ (praca [H5]), $ZnSnSb_2+MnSb$ (praca [H6]) oraz $Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs_2$ (praca [H7]) została przeprowadzona w Instytucie Chemii Nieorganicznej Rosyjskiej Akademii Nauk w Moskwie przez prof. S.F. Marenkina, dr I.V. Fedorchenko oraz mgr A.N. Aronova. Udział grupy rosyjskiej w moich badaniach polegał na wzroście kilkudziesięciu kryształów różnych półprzewodników grupy II-IV-V₂, z których część zawierała jony manganu.

Synteza kryształów $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ (praca [H8]) została przeprowadzona w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie przez dr hab. K. Graszę oraz dr P. Skupińskiego.

Badania właściwości strukturalnych kryształów

Analizę składu chemicznego kryształów przeprowadziłem przy użyciu energetycznie rozdzielczej rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej (EDXRF⁵) w spektrometrze Tracor Xray Spectrace 5000. Metoda ta opiera się na pomiarze i analizie intensywności wtórnego promieniowania rentgenowskiego emitowanego przez kryształ. Eksperymentalne widma są analizowane w celu wyznaczenia składu chemicznego materiału. Frakcje molowe pierwiastków są bardzo ważną wielkością wykorzystywaną na całym dalszym etapie badań.

Charakteryzacja krystalograficzna badanych kryształów została przeprowadzona przez moich współpracowników tj. dr E. Dynowską z IF PAN (prace [H1-H3,H6,H8]), mgr V. Domukhovskiego z IF PAN (praca [H7]) oraz współpracowników z Rosji (prace [H4,H5]) za pomocą wysoko-rozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej (HRXRD⁶). Pomiarzy XRD zostały wykonane przy użyciu dwóch urządzeń tj. wysoko-rozdzielczego dyfraktometru X'Pert PRO MPD, Panalytical oraz dyfraktometru Siemens D5000. Otrzymane dyfraktogramy zostały dopasowane przy użyciu metody wskaźnikowania oraz metody Rietvela. Otrzymane w ten sposób wyniki umożliwiły analizę faz krystalograficznych obecnych w kryształach oraz wyznaczenie parametrów sieci krystalicznej każdej z obserwowanych faz.

Badania strukturalne poszerzyłem za pośrednictwem pomiarów morfologii powierzchni próbek oraz mikroanalizy ich składu chemicznego. Pomiarzy te wykonali moi współpracownicy z Rosji (prace [H4,H5]) oraz współpracownicy z IF PAN tj. Prof. B. Kowalski oraz mgr A. Reszka (prace H7,H8) za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) typu Hitachi SU-70. Mikroskop ten umożliwia analizę składu chemicznego oraz mapowanie rozkładu zawartości pierwiastków chemicznych powierzchni próbki. Z kolei w pracy [H6] badania morfologii kryształów zostały wykonane za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM⁷) oraz mikroskopu sił magnetycznych (MFM⁸). Badania te wykonaliśmy we współpracy z Uniwersytetem w Belgradzie. Pomiarzy AFM-MFM przeprowadziliśmy w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym.

Bardzo ważnym elementem badań strukturalnych były pomiary spektroskopii anihilacji pozytronów opublikowane w pracy [H3]. Badania te wykonałem osobiście podczas wyjazdu

⁵ z j. ang.: *energy dispersive x-ray fluorescence*

⁶ z j. ang.: *high resolution x-ray diffraction*

⁷ z j. ang.: *atom force microscopy*

⁸ z j. ang.: *magnetic force microscopy*

na staż doktorski w grupie Prof. F. Tuomisto na Uniwersytecie Aalto w Espoo (Finlandia) w latach 2010 – 2011. Zespół technik badawczych zwanych spektroskopią anihilacji pozytronów umożliwia badania parametrów defektów sieci krystalicznej. Pozytrony ulegają lokalizacji w ujemnie naładowanych lub neutralnych defektach sieci krystalicznej, co powoduje zwiększenie ich czasu życia. Pomiar czasu życia pozytronów umożliwia identyfikację rodzaju defektów sieci krystalicznej. Proces anihilacji pozytronu z elektronem powoduje (ze względu na spełnienie zasad zachowania pędu i energii) poszerzenie dopplerowskie energii emitowanego fotonu o wartość rzutu momentu pędu elektronu na kierunek emitowanego fotonu. W związku z powyższym eksperymentalnie można zmierzyć poszerzenie Dopplera widma emitowanych w trakcie anihilacji kwantów γ o energii zbliżonej do 511 keV. Ilościowa analiza poszerzenia Dopplera linii 511 keV daje możliwość identyfikacji otoczenia chemicznego luki w sieci krystalicznej, w której doszło do anihilacji pary elektron-pozytron.

Badania właściwości magnetycznych kryształów

Badania właściwości magnetycznych kryształów prowadziłem za pomocą szeregu technik magnetometrycznych, do których w większości przypadków miałem bezpośredni dostęp.

Pomiary zmienno-polowej podatności magnetycznej, χ_{AC} , oraz namagnesowania, M , mierzonego w stałym polu magnetycznym o indukcji B wykonałem przy użyciu magnetometru LakeShore 7229 AC Susceptometer/DC Magnetometer. Urządzenie to umożliwiło badania podatności magnetycznej metodą indukcji wzajemnej w szerokim zakresie temperatur od $T = 1.4$ K do 325 K. Zastosowanie metody indukcji wzajemnej umożliwia pomiar podatności magnetycznej z dokładnością rzędu 2×10^{-8} emu w obecności zmiennego pola magnetycznego o kontrolowanej amplitudzie $H_{AC} < 3$ mT oraz częstotliwości $f < 10$ kHz. Z kolei badania momentu magnetycznego zostały wykonane przy użyciu metody ekstrakcyjnej Weissa w stałym polu magnetycznym o indukcji $B \leq 9$ T.

Pomiary namagnesowania uzupełniłem przez współpracę w IF PAN z Prof. A. Ślowską-Waniewską, dr N. Nedelko oraz dr S. Lewińską, które wykonały badania namagnesowania w funkcji temperatury za pomocą magnetometru z wibrującą próbką (VSM⁹) umożliwiającego poszerzenie zakresu pomiarowego o temperatury od $T \approx 295$ K do 550 K.

Pomiary namagnesowania były w części wykonane za pomocą magnetometru SQUID firmy Quantum Design o sygnaturze MPMS XL-7. Urządzenie to umożliwiało pomiary namagnesowania w zakresie temperatur pomiędzy 2 K $< T < 380$ K oraz pól magnetycznych o indukcji $B \leq 7$ T, dając tym samym możliwość zbadania magnetycznych przejść fazowych w zakresie temperatur nieosiągalnych dla magnetometru LakeShore 7229.

Badania właściwości magnetycznych kryształów badanych w pracy H1 poszerzyłem o pomiary elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR¹⁰). Badania EPR kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ oraz analiza danych doświadczalnych zostały przeprowadzone przez dr P. Aleshkevycha pod moim nadzorem.

Badania właściwości elektrycznych kryształów

Pomiary transportu elektronowego wykonałem przy pomocy dwóch układów doświadczalnych: (i) w układzie wyposażonym w magnes rdzeniowy dla $B \leq 1.5$ T oraz (ii) w układzie wyposażonym w magnes nadprzewodzący dla $B \leq 13$ T. Pomiary właściwości elektrycznych wykonałem przy użyciu standardowej metody sześć-kontaktowej wykorzystującej prąd stały. Wykonałem również szereg badań zależności polowych

⁹ z j. ang.: *vibrating sample magnetometer*

¹⁰ z j. ang.: *electron paramagnetic resonance*

składowych tensora oporności właściwej, ρ_{xx} i ρ_{xy} , w zakresie silnych pól magnetycznych o maksymalnej indukcji $B = 13$ T. Badania magnetotransportowe składały się również na pomiary zależności temperaturowych oporności, ρ_{xx} , oraz efektu Halla, co pozwoliło na wyznaczenie zależności temperaturowych koncentracji nośników, n , oraz ich ruchliwości, μ .

c.2. Najważniejsze wyniki naukowe stanowiące przedmiot habilitacji

c.2.1. Jednorodnie roztwory stałe

Możliwość tworzenia roztworów stałych Mn w matrycy półprzewodników II-IV-V₂ jest zagadnieniem niezwykle istotnym ze względu na możliwość sterowania siłą oddziaływań RKKY w półprzewodnikach półmagnetycznych poprzez zmiany ich właściwości elektrycznych. Wyniki badań przedstawione w pracach [H1-H3, H8] były motywowane moją pierwszą obserwacją paramagnetyzmu pochodzącego od jednorodnie rozpuszczonych w kryształach Zn_{0.947}Mn_{0.053}GeAs₂ jonach Mn [15]. Niestety, mimo obecności aż 5% molowych Mn jednorodnie rozpuszczonego w sieci ZnGeAs₂ nasze wyniki wskazały, iż w materiale tym namagnesowanie wynosi jedynie około 1% wartości, która wynikałaby ze składu chemicznego kryształów.

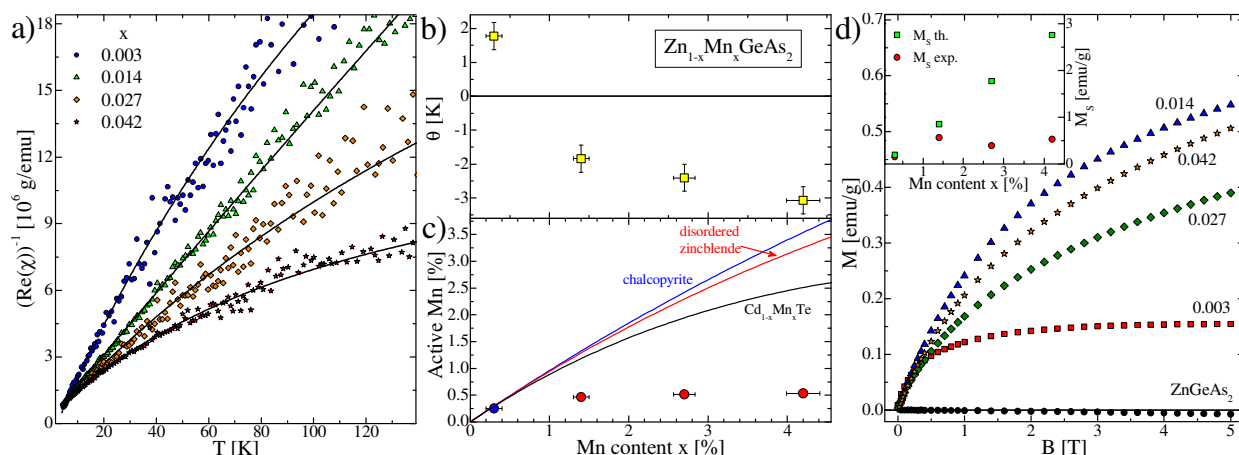
c.2.1.a. Oddziaływania RKKY w kryształach Zn_{1-x}Mn_xGeAs₂

Badania daleko-zasięgowych magnetycznych oddziaływań wymiennych w materiałach II-IV-V₂ z Mn wymagało przeprowadzenia systematycznych badań właściwości kryształów Zn_{1-x}Mn_xGeAs₂ z $x < 0.053$. Badania przedstawione w pracy [H1] koncentrowały się wokół pozyskania wiedzy na temat możliwości poprawy właściwości strukturalnych, magnetycznych oraz elektrycznych paramagnetycznych kryształów Zn_{1-x}Mn_xGeAs₂. W ramach prac pozyskałem od współpracowników z Rosji 15 wytopów kryształów Zn_{1-x}Mn_xGeAs₂ o średniej zawartości Mn, x , w przedziale od 0 do 0.042.

Właściwości strukturalne kryształów Zn_{1-x}Mn_xGeAs₂ zostały szczegółowo zbadane przy użyciu szeregu technik eksperymentalnych. Przeprowadzone przeze mnie badania EDXRF wskazały, iż kryształy Zn_{1-x}Mn_xGeAs₂ mają poprawną stechiometrię równą 1-x:x:1:2. Badania HRXRD wykazały, iż kryształy Zn_{1-x}Mn_xGeAs₂ z $x = 0.003$ miały strukturę chalkopiryty, zaś dla $x = 0$ oraz dla $x > 0.003$ obserwowano fazę blendy cynkowej.

Głównym problemem naukowym podjętym w pracy [H1] było oszacowanie dominującego typu oddziaływań magnetycznych oraz ich siły w kryształach Zn_{1-x}Mn_xGeAs₂. Stanowi to pierwszą próbę weryfikacji tez T1 oraz T2. W tym celu wykonałem badania zmienno-polowej podatności magnetycznej w funkcji temperatury dla szeregu kryształów Zn_{1-x}Mn_xGeAs₂ o różnym składzie chemicznym x z zakresu od 0 do 0.043.

Wyniki badań podatności magnetycznej zostały zestawione na Rys. 1a. Wyzaczyłem wartość wkładu diamagnetycznego do podatności magnetycznej, $\chi_{\text{dia}} = -2 \times 10^{-7}$ emu/g. Wszystkie próbki z $0 < x \leq 0.042$ wykazały zachowanie paramagnetyczne typu Curie-Weissa w temperaturach $T < 30$ K. Ponadto w temperaturach $T > 30$ K widoczne jest odchylenie od zachowania opisywanego prawem Curie-Weissa. Wskazuje to na istnienie dodatkowego, niezależnego od temperatury wkładu do podatności magnetycznej. Wkład ten nie jest związany z paramagnetyzmem Van-Vlecka, ponieważ ma wartości większe o rząd wielkości od znanych w literaturze wartości, np. dla Cd_{1-x}Co_xSe są one rzędu 10^{-7} emu/g [24]. W związku z tym zinterpretowałem ten wkład, jako pochodzący od jonów magnetycznych sprzężonych poprzez krótko-zasięgowe oddziaływania magnetyczne typu nad-wymiany poprzez anion Mn-As-Mn. Analiza zależności temperaturowych podatności magnetycznej wskazała, iż dodatkowy wkład do podatności magnetycznej ma wartości zmieniające się wraz ze składem chemicznym próbek od 3×10^{-7} emu/g do 1×10^{-6} emu/g.



Rys. 1. Wyniki badań magnetometrycznych kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ o różnym składzie chemicznym składające się na: (a) zależności temperaturowe odwrotności części rzeczywistej zmiennie-polowej podatności magnetycznej, (b) temperatura Curie-Weissa oraz (c) efektywna zawartość Mn w funkcji średniego składu chemicznego x oraz (d) krzywe $M(B)$ rejestrowane w $T = 4.5$ K; wstawkę – obserwowane doświadczalnie (symbole koła) oraz wyznaczone teoretycznie (symbole kwadratu) wartości namagnesowania nasycenia w zależności od składu chemicznego, x .

Analiza zależności podatności magnetycznej, którą wykonałem przy użyciu prawa Curie-Weissa umożliwiła wyznaczenie wartości temperatury Curie-Weissa, θ , w zależności od średniego składu chemicznego kryształów (patrz Rys. 1b). Wartości θ , które wyznaczyłem dla kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ są niewielkie. Bardzo ważnym oraz ciekawym wynikiem jest dla mnie obserwowana zależność $\theta(x)$, a w szczególności zmiana znaku θ , między kryształami z $x = 0.003$ oraz $x = 0.014$. Wynik ten zinterpretowałem, jako wynikający ze zmiany znaku wypadkowej stałej wymiany wszystkich jonów Mn w kryształach, a zatem *zmianę dominującego typu oddziaływań magnetycznych w układzie*. Zatem można domniemywać, iż w przypadku kryształów z $x = 0.003$ oddziaływania magnetyczne o dodatnim znaku stałej wymiany są dominujące, zaś w kryształach z $x \geq 0.014$ oddziaływania magnetyczne o ujemnym znaku stałej wymiany mają dominującą rolę, która to rola rośnie wraz z x . Potwierdzenie mojej interpretacji wymagało przeprowadzenia obliczeń numerycznych. Obliczenia te wykonał we współpracy ze mną dr hab. K. Szałowski pracujący na Uniwersytecie Łódzkim. Wraz z dr K. Szałowskim w rozdziale III.D pracy [H1] pokazaliśmy, iż w układzie półprzewodnika grupy II-IV-V₂, w którym wprowadzono dwa typy oddziaływań magnetycznych, tj. oddziaływania daleko-zasięgowe typu RKKY oraz oddziaływania krótko-zasięgowe typu nadwymiany Mn-As-Mn możliwa jest obserwacja podobnych zależności $\theta(x)$ jak te, które obserwowałem doświadczalnie. Możliwe jest to dzięki zmianie wartości stałych wymiany dla obu ww. typów oddziaływań magnetycznych. Dzięki temu możliwe stało się teoretyczne wyjaśnienie oraz potwierdzenie przyjętej przeze mnie interpretacji danych doświadczalnych.

Otrzymane wyniki wskazują, iż w przypadku kryształu $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ z $x = 0.003$ mamy do czynienia z jednym typem oddziaływań magnetycznych tj. oddziaływań RKKY. Wniosek ten został zweryfikowany poprzez badania EPR. Analiza danych EPR uzyskanych w $T = 10$ K wykazała, iż dla kryształu $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ z $x = 0.003$ obserwujemy 30 linii rezonansowych. Wynik ten zinterpretowaliśmy, jako charakterystyczny dla jonów Mn^{2+} wykazujących rozszczepienie struktury subtelnej ($S = 5/2$) oraz nadsubtelnej ($I = 5/2$). W związku z tym zinterpretowaliśmy dane EPR, jako obecność pięciu grup, każda po sześć linii Mn^{2+} . Przesunięcie względne grup linii jest związane z rozszczepieniem stanu podstawowego

w zerowym polu magnetycznym. W ten sposób udowodniliśmy, iż w przypadku kryształu z $x = 0.003$ jony Mn są w stanie ładunkowym $2+$. Z kolei dla $x \geq 0.014$ nie obserwujemy struktury subtelnej oraz nadsubtelnej jonów Mn przez rozmycie linii rezonansu EPR. Możliwe było jedynie wyznaczenie efektywnego g -czynnika elektronów równego 1.9972 w badanym materiale. Powyższe wyniki stanowią ważny krok celem weryfikacji tezy T1.

Powyższe odkrycia dały nam podstawy do użycia modelu RKKY i wyznaczenia po raz pierwszy dla kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ wartości stałej wymiany Mn – nośnik przewodnictwa, $J_{pd} = (0.75 \pm 0.09)$ eV a zarazem weryfikacji tezy T2. Jest to wynik istotny ze względu na fakt, iż otrzymana wartość jest wysoka. Budzi to nadzieje na indukowanie ferromagnetyzmu bazującego na oddziaływaniach RKKY w kryształach $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$.

W oparciu o wyznaczone doświadczalnie wartości stałej Curie C obliczyłem efektywną zawartość Mn w stopie w funkcji średniej zawartości Mn, x (patrz Rys. 1c). Wartość ta ma istotne znaczenie w określeniu efektywności domieszkowania jonami magnetycznymi materiału niemagnetycznego a zarazem weryfikacji tezy T1. Okazuje się, iż jedynie w przypadku kryształu $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ z $x = 0.003$ efektywna zawartość Mn jest bliska wartości średniej obliczonej na podstawie analizy widm EDXRF. Dla składów chemicznych wyższych niż $x = 0.003$ wyznaczona efektywna zawartość Mn w stopie nie rośnie wraz z x i przyjmuje maksymalne wartości nieprzekraczające $x \approx 0.005$. Oznacza to, iż mimo braku wytrażeń w kryształach $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ możliwości ich domieszkowania Mn mogą być istotnie ograniczone przez znaczny nieporządek strukturalny. Wymusiło to poszukiwanie innych materiałów grupy II-IV-V₂, w których obserwowane efektywne koncentracje jonów Mn będą wyższe. Badania tez T1 oraz T2 kontynuowałem dla kryształów $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ oraz $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ (prace [H3] oraz [H8]) celem poprawy ich właściwości magnetycznych względem tych obserwowanych w przypadku kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$.

Problem przyczyn występowania krótko-zasięgowych oddziaływań magnetycznych w kryształach $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ rozwiązałem we współpracy z dr hab. K. Szałowskim. Współpraca doprowadziła do powstania obliczeń zależności między średnim składem chemicznym x a składem efektywnym x_0 w materiale, w którym część jonów Mn jest sprzężona antyferromagnetycznie poprzez oddziaływanie nadwymiany. Otrzymane wyniki obliczeń nie wykazują podobnej zależności jak krzywe doświadczalne (patrz Rys. 1c). Oznacza to, że dodatkowy wkład paramagnetyczny obserwowany przeze mnie w kryształach $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ jest związany również z obecnością w próbkach klastrów bardziej złożonych aniżeli pary lub układy potrójne jonów Mn sprzężonych krótko-zasięgowo.

Badania właściwości magnetycznych kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ uzupełniłem szeregiem pomiarów krzywych namagnesowania $M(B)$ (patrz Rys. 1d). Nie zaobserwowałem obecności histerez magnetycznych w żadnej z badanych próbek. W przypadku kryształu $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ z $x = 0.003$ obserwowane krzywe $M(B)$ mają kształt typowy dla materiału paramagnetycznego. Możliwe w związku z tym było dopasowanie krzywych $M(B)$ funkcją Brillouina. Z kolei w przypadku kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ z $x \geq 0.014$ zaobserwowałem, iż krzywe $M(B)$ mają przebieg odbiegający od typowego dla materiału paramagnetycznego. Krzywe $M(B)$ dla kryształów z $x \geq 0.014$ zostały przeze mnie dopasowane za pomocą zmodyfikowanej funkcji Brillouina, tzw. funkcji Gaja [25], zawierającej dodatkowy fenomenologiczny czynnik T_0 . Wartości stałej T_0 (między -1.95 K a -1.5 K) oraz namagnesowania nasycenia M_S (wstawka do Rys. 1d) zostały wyznaczone w wyniku dopasowania danych doświadczalnych. Zależność $M_S(x)$ jest bardzo zbliżona do zależności efektywnej zawartości Mn w funkcji x wyznaczonej w oparciu o analizę prawem Curie-Weissa. Wyniki pomiarów oraz wnioski wyciągnięte w oparciu o wyniki badań podatności magnetycznej oraz namagnesowania są do siebie zbliżone.

Wyniki zebrane w pracy [H1] pozwoliły mi na pokazanie, iż pomimo faktu, iż rozpuszczalność jonów magnetycznych w kryształach $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ jest wysoka i sięga przynajmniej $x = 0.053$, to analiza danych i szczegółowe badania pozwoliły mi wykazać, iż efektywne koncentracje jonów Mn w tym materiale są o prawie rząd wielkości niższe niż skład nominalny wyznaczony metodą EDXRF. Pozwoliło mi to na weryfikację tezy T1 oraz wymusiło poszukiwania innych przedstawicieli półprzewodników należących do grupy II-IV-V₂ układu okresowego pierwiastków, dla których możliwe będzie otrzymanie jednorodnych w objętości rozcieńczonych półprzewodników półmagnetycznych.

c.2.1.b. Oddziaływania nadwymiany w kryształach $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$

W następnym kroku badania poświęcone weryfikacji tez T1 oraz T2 skoncentrowałem na badaniach kryształów $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$, których zakres składów chemicznych wyznaczonych metodą EDXRF zawierał się w przedziale od $x = 0$ do $x = 0.037$. Wyniki badań doświadczalnych oraz analiza otrzymanych danych została przeze mnie opublikowana w pracy [H2]. *Kryształy $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ mają zdecydowanie lepszą jakość krystaliczną niż miało to miejsce w przypadku kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$.* Zaobserwowaliśmy ponadto w dyfraktogramach obecność maksimów dyfrakcyjnych, które są przewidziane teoretycznie dla struktury chalkopiryty, nie były zaś nigdy obserwowane doświadczalnie [26,27]. Doskonała jakość krystaliczna próbek $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ umożliwiła nam publikację osobnej pracy dotyczącej badań HRXRD w specjalistycznym czasopiśmie publikującym badania rentgenowskie [28]. Dodatkowo opublikowaliśmy we współpracy z Prof. N. Romceviczem z Uniwersytetu w Belgradzie obszerną pracę dotyczącą spektroskopii Ramana. Dzięki temu udało nam się zidentyfikować obecność defektów anty-podstawieniowych Ge_{As} oraz niewielkich frakcji wytrąceń $CdAs_2$ oraz Cd_3As_2 [29]. Ponadto zaobserwowaliśmy, iż wraz z dodawaniem Mn do stopu $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ stałe sieci kryształów a oraz c wykazują monotoniczne zależności od x . Należy podkreślić, iż współczynniki kierunkowe zależności $a(x)$ oraz $c(x)$ otrzymane przez nas mają wartości zbliżone do danych literaturowych [30]. Zależności te są bardzo istotną wskazówką mogącą świadczyć o tym, iż Mn podstawia pozycje Cd w sieci krystalicznej półprzewodnika i jest wysoce prawdopodobne, iż badany roztwór stały Mn w matrycy półprzewodnika $CdGeAs_2$ jest roztworem jednorodnym. Wynik ten jest istotny ze względu na weryfikację tezy T1.

Właściwości magnetyczne kryształów $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ są pochodną ich doskonałej jakości krystalicznej. Wyniki badań podatności magnetycznej opublikowane w pracy [H2] zostały zestawione na Rys. 2a. Wszystkie kryształy $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ z $0 < x \leq 0.037$ wykazały zachowanie paramagnetyczne typu Curie-Weissa. Potwierdza to przypuszczenie, iż jony Mn^{2+} są prawdopodobnie jednorodnie rozcieńczone w sieci krystalicznej półprzewodnika. W przypadku żadnego z kryształów $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ nie wykryłem obecności dodatkowych wkładów do podatności magnetycznej poza składową diamagnetyczną. Jest to wynik istotny ze względu na weryfikację tez T1 oraz T2, ale wymagający dalszych badań.

Wszystkie zależności odwrotności podatności magnetycznej w funkcji temperatury są liniowe. Oznacza to brak klasterów magnetycznych w kryształach. Wartość wkładu diamagnetycznego sieci krystalicznej $CdGeAs_2$ do podatności magnetycznej oszacowałem po raz pierwszy dla tego związku chemicznego i była równa $\chi_{dia} = -2.5 \times 10^{-7}$ emu/g. Przeprowadziłem analizę ww. danych w oparciu o prawo Curie-Weissa, co pozwoliło mi na wyznaczenie temperatury Curie-Weissa, θ , oraz stałej Curie, C , dla każdego z badanych kryształów (patrz Tabela 1). Otrzymane wartości θ są ujemne, rosnące wraz z x . Jest to istotny wynik, który wskazuje, że jednak w kryształach $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ krótko-zasięgowe oddziaływania magnetyczne są obecne, zaś wartość ich stałej oddziaływania jest

Tabela 1. Parametry wyznaczone w wyniku analizy danych magnetometrycznych dla kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ o różnym składzie chemicznym x .

| x | $C (10^{-5})$ [emu·K/g] | x_θ | θ [K] | J/k_B [K] | M_S [emu/g] | x_m | T_0 [K] |
|-------|----------------------------|-------------------|------------------|----------------|------------------|-------------------|-------------------|
| 0.004 | 7.0 ± 0.2 | 0.005 ± 0.001 | -0.08 ± 0.02 | -0.46 | 0.27 ± 0.02 | 0.005 ± 0.001 | 0.061 ± 0.012 |
| 0.013 | 9.4 ± 0.2 | 0.007 ± 0.001 | -0.41 ± 0.03 | -1.69 | 0.43 ± 0.03 | 0.008 ± 0.002 | 0.63 ± 0.12 |
| 0.024 | 28 ± 2 | 0.021 ± 0.002 | -2.4 ± 0.2 | -3.26 | 2.0 ± 0.2 | 0.037 ± 0.005 | 2.8 ± 0.5 |
| 0.037 | 66 ± 3 | 0.050 ± 0.005 | -3.1 ± 0.3 | -1.77 | 2.7 ± 0.3 | 0.050 ± 0.008 | 2.0 ± 0.4 |

prawdopodobnie malejącą funkcją x . Zbliżone do wyznaczonych przeze mnie wartości $\theta \approx -3$ K obserwowano w literaturze za pomocą techniki EPR [31]. Drugim parametrem, który otrzymałem w wyniku analizy danych podatności magnetycznej jest stała Curie, C . Przy założeniu, że w półprzewodniku mamy jony Mn^{2+} z całkowitym momentem magnetycznym $J = S = 5/2$ możemy oszacować efektywną zawartość jonów magnetycznych, x_θ , w kryształach (patrz Tabela 1). Porównanie wartości x z x_θ pozwala postawić jednoznaczny wniosek, iż większość jonów Mn w kryształach $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ jest w stanie wysokospinowym. Potwierdza to moje wcześniejsze spostrzeżenia wskazujące na fakt, iż Mn w kryształach $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ jest alokowany w pozycjach podstawieniowych Cd tworząc jednorodny roztwór stały. Pozwoliło to na pozytywną weryfikację tezy T1 dla kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$. Zaobserwowałem ponadto, iż wraz ze wzrostem x rośnie rozbieżność między x a x_θ , co może wskazywać na pojawienie się w badanym układzie krótko-zasięgowych oddziaływań magnetycznych. Oddziaływania magnetyczne jednak nie są w tych kryształach związane z makroskopowymi bądź nanoskopowymi klasternymi MnAs. Poza kryształem z $x = 0.037$ dla wszystkich pozostałych próbek $x < x_\theta$, co oznacza prawdopodobnie, że obserwuję antyferromagnetyczne krótko-zasięgowe oddziaływania magnetyczne prowadzące do silnego sprzężenia jonów Mn i braku ich wkładu do podatności magnetycznej. Jest to istotny wynik ze względu na konieczność weryfikacji tezy T2.

Eksperymentalne zależności $\chi(T)$ dla $T \gg \theta$ posłużyły mi do oszacowania siły oddziaływań magnetycznych najbliższych sąsiadów, J . Obliczone wartości J/k_B (k_B – stała Boltzmanna) zostały zestawione w Tabeli 1. Otrzymane wartości J/k_B są ujemne i mają niewielkie wartości niższe niż 3 K. Otrzymane przeze mnie wartości J/k_B są charakterystyczne dla antyferromagnetycznego oddziaływania nadwymiany z udziałem anionu [32,33]. Przegląd literatury wskazał, iż otrzymane przeze mnie wartości J/k_B są niższe niż wartości podawane w literaturze dla półprzewodników półmagnetycznych o strukturze blendy cynkowej należących do grupy II-VI układu okresowego pierwiastków zawierających Mn [34]. Okazuje się jednak, iż to rodzaj anionu ma decydujący wpływ na wartości stałej nadwymiany J [34]. Oznacza to, iż wartości J/k_B dla kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ powinienem porównywać z odpowiednikami pośród stopów potrójnych należących do grupy III-V układu okresowego pierwiastków. Materiałami o podobnych właściwościach może być $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, gdzie dla koncentracji nośników rzędu 10^{19} cm^{-3} obserwowano wartości $J/k_B = -1.6$ K [35] oraz $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, gdzie dla koncentracji nośników poniżej 10^{18} cm^{-3} obserwowano wartości $J/k_B = -1.9$ K [36]. Tak wybrane przykładowe materiały mają wartości stałej oddziaływania, J , zbliżone do wartości otrzymanych dla badanych przeze mnie kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$. Istotnym wnioskiem jest również to, iż oddziaływanie nadwymiany w półprzewodnikach półmagnetycznych o strukturze chalkopiryty silnie zależy od rodzaju wiązań chemicznych.

Ostatnim elementem weryfikacji tezy T1 oraz T2 były badania krzywych namagnesowania $M(B)$ dla kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ (patrz Rys. 2b). Zależności $M(B)$ otrzymane dla próbek

z $x \leq 0.013$ wykazują nasycenie dla $B \geq 5$ T, podczas gdy dla $x > 0.013$ nie obserwowałem nasycenia namagnesowania. W związku z tym przeprowadziłem analizę w oparciu o dopasowanie wyników doświadczalnych zmodyfikowaną funkcją Brillouina zawierającą fenomenologiczną temperaturę, T_0 . W rezultacie przeprowadzonej analizy danych uzyskałem dwa parametry dopasowania dla każdego z krysztalów tj. namagnesowanie nasycenia, M_S , oraz tzw. temperaturę Gaja T_0 (patrz Tabela 1). Otrzymane T_0 są dodatnie, a ich wartości odpowiadają ujemnym temperaturom θ w granicach błędów wyznaczenia obu wielkości. Jest to prawdopodobnie związane z rosnącą rolą krótko-zasięgowych oddziaływań dla prostych klasterów Mn. Z kolei zebrane wartości M_S rosną z x . Wartości M_S użyłem do oszacowania efektywnej zawartości Mn, x_m (patrz Tabela 1), a następnie porównałem z x oraz x_θ . Okazuje się, że dla niskich $x \leq 0.013$ mamy $x \approx x_m$ zaś dla $x = 0.024$ zachodzi nierówność $x \approx x_\theta \leq x_m$ oraz dla $x = 0.037$ zachodzi nierówność $x < x_\theta \approx x_m$. Ważne jest, iż wnioski bazujące na wynikach badań podatności magnetycznej są zbieżne z tymi poczynionymi w oparciu o badania namagnesowania krysztalów $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$. W ten sposób w pracy [H2] pokazałem, iż istnieją materiały grupy II-IV-V₂, które można porównywać oraz klasyfikować, jako rozcieńczone półprzewodniki półmagnetyczne, zaś ich właściwości magnetyczne budzą nadzieje na dalszy postęp w kierunku uzyskania jednorodnych w objętości ferromagnetyków opartych na półprzewodnikach grupy II-IV-V₂, w których dominują oddziaływania RKKY.

c.2.1.c. Jednorodny rozkład Mn w krysztalach $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$

Weryfikację tez T1 oraz T2 prowadziłem dalej dla kilku związków chemicznych tj. krysztalów $Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs_2$, $Zn_{1-x}Mn_xSnAs_2$ oraz $Zn_{1-x}Mn_xSnSb_2$. Niestety materiały te bądź też aktualna technologia ich pozyskiwania nie umożliwiają otrzymania jednorodnych krysztalów. W związku z tym postanowiłem poszukać możliwości zmiany technologii wzrostu tych materiałów. Pozwoliło to na przeprowadzenie badań szeregu krysztalów $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ o zmiennej zawartości Mn x od 0.013 do 0.170 oraz Zn y od 0.002 do 0.051. Przeprowadziliśmy również badania HRXRD, których wyniki pokazały bardzo dobrą jakość krystaliczną próbek $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$. Dopiero dla krysztalów z $x \geq 0.074$ obserwowaliśmy piki dyfrakcyjne o niewielkiej intensywności charakterystyczne dla wytrąceń MnAs. Oznacza to, iż dla $x < 0.074$ możliwe jest jednorodne rozpuszczanie jonów Mn w sieci krystalicznej półprzewodnika. Zatem w ramach badań tez T1 oraz T2 skupiłem się na zbadaniu właściwości krysztalów $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ z $x \leq 0.025$. Wyniki badań krysztalów $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ zostały przeze mnie opublikowane w pracy [H8].

Wyniki badań podatności magnetycznej opublikowane w pracy [H8] wykazały, iż próbki z $x \leq 0.025$ charakteryzuje zachowanie paramagnetyczne typu Curie-Weissa. Zatem analogicznie do krysztalów $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ jony Mn^{2+} są prawdopodobnie jednorodnie rozcieńczone w sieci półprzewodnika oraz pozostają w stanie wysoko-spinowym. Liniowa zależność odwrotności podatności magnetycznej w funkcji temperatury pozwala mi na wniosek, iż w próbkach $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ z $x \leq 0.025$ nie występują dodatkowe wkłady do podatności magnetycznej krysztalów poza składową diamagnetyczną, a zatem nie występuje agregacja jonów Mn w makroskopowe klastery.

W świetle weryfikacji tezy T2 przeprowadziłem analizę danych w oparciu o prawo Curie-Weissa. Dla niemagnetycznej próbki $Cd_{0.99}Zn_{0.01}SnAs_2$ wartość składowej diamagnetycznej podatności magnetycznej jest równa $\chi_{dia} = -2.5 \times 10^{-7}$ emu/g. Wykonałem analizę danych eksperymentalnych, która umożliwiła wyznaczenie temperatury Curie-Weissa, θ , oraz stałej Curie, C , dla każdego z krysztalów (patrz Tabela 2). Otrzymane wartości θ są niewielkie, malejące wraz z x . Oznacza to, że w krysztalach $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ krótko-zasięgowe oddziaływania magnetyczne mają najmniejszą siłę spośród wszystkich badanych przeze mnie

Tabela 2. Parametry wyznaczone w wyniku analizy danych magnetometrycznych dla kryształów $Cd_{1-x-y}Zn_xMn_ySnAs_2$ o różnym składzie chemicznym x i y .

| x | y | C (10^{-4}) [emu·K/g] | x_θ | θ [K] | M_S [emu/g] | x_m |
|-------|-------|--------------------------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| 0.013 | 0.051 | 0.27±0.02 | 0.002±0.0002 | 0.03±0.01 | 0.18±0.02 | 0.0024±0.0002 |
| 0.019 | 0.036 | 0.49±0.04 | 0.004±0.0004 | 0.05±0.01 | 0.41±0.04 | 0.0056±0.0005 |
| 0.025 | 0.028 | 1.7±0.1 | 0.015±0.001 | -0.9±0.1 | 1.2±0.1 | 0.016±0.002 |

paramagnetyków grupy II-IV-V₂. Malejąca zależność $\theta(x)$ jest pochodną rosnącego prawdopodobieństwa tworzenia par bądź bardziej złożonych klastrów Mn. Wartości stałej Curie, C , pozwoliły mi oszacować efektywną zawartość jonów magnetycznych, x_θ (patrz Tabela 2). Porównanie wartości x z x_θ pozwala postawić wniosek, iż znaczna część jonów Mn w próbkach $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ nie jest w stanie ładunkowym 2+ tj. w stanie wysoko-spinowym. Jest zatem prawdopodobne, iż w tych kryształach Mn *nie jest alokowany w pozycjach podstawieniowych Cd* tworząc jednorodny roztwór stały. Niskie wartości x_θ nie są w tych kryształach związane z makroskopowymi bądź nanoskopowymi klastrami MnAs. Jest bardziej prawdopodobne, że obserwuję krótko-zasięgowe oddziaływania magnetyczne prowadzące do silnego antyferromagnetycznego sprzężenia jonów Mn i braku ich wkładu do podatności magnetycznej.

Ostatnim etapem weryfikacji tez T1 oraz T2 dla kryształów $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ było wykonanie pomiarów namagnesowania $M(B)$, szczegółowo przedstawione w pracy [H8]. Najważniejszymi obserwacjami są: (i) kształt krzywych jest typowy dla materiału paramagnetycznego w całym zakresie temperatur, (ii) nie obserwowałem obecności histerezy magnetycznych, co mogłoby świadczyć o obecności uporządkowania magnetycznego oraz (iii) obserwowałem nasycenie krzywych $M(B)$ w $T = 4.5$ K w polu magnetycznym o indukcji, $B \geq 5$ T. W związku z powyższymi argumentami uzasadniona była analiza otrzymanych wyników w oparciu o dopasowanie zmodyfikowaną funkcją Brillouina zawierającą składową diamagnetyczną związaną z siecią półprzewodnika. W rezultacie przeprowadzonej analizy danych uzyskałem dla badanych kryształów wartości namagnesowania nasycenia, M_S , zestawione w Tabeli 2. Zebrane przeze mnie wartości M_S rosną z x . Otrzymane wartości M_S użyłem do oszacowania efektywnej zawartości jonów Mn, x_m , w kryształach (zebrane w Tabeli 2). Otrzymane wartości x_m porównałem z x oraz x_θ . Okazuje się, że w przypadku wszystkich kryształów zachodzi nierówność $x > x_\theta \approx x_m$. Jest to o tyle istotne, iż dzięki temu wnioski bazujące na wynikach badań podatności magnetycznej są zbieżne z tymi poczynionymi w oparciu o badania namagnesowania. Zatem w pracy [H7] pokazałem trzeci przykład materiałów grupy II-IV-V₂, które można sklasyfikować, jako półprzewodniki półmagnetyczne.

c.2.1.d. Defekty sieci krystalicznej $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$

Wiedza na temat właściwości magnetycznych półprzewodników półmagnetycznych powinna i musi być skorelowana z ich właściwościami elektrycznymi. Przeprowadziłem badania magnetotransportowe kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ o różnym składzie chemicznym. Wyniki tych badań opublikowałem w pracach [H1] oraz [H3]. Celem badań transportowych kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ było znalezienie korelacji między właściwościami strukturalnymi, magnetycznymi oraz elektrycznymi kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ a zatem weryfikacja tezy T3.

Zależności temperaturowe oporności właściwej otrzymane przeze mnie dla kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ wykazały, iż dla $T > 50$ K wszystkie badane kryształy charakteryzowała

rosnąca, niemal liniowa zależność $\rho_{xx}(T)$. Wzrost oporności właściwej obserwowany dla $T > 50$ K jest typowy dla zdegenerowanych półprzewodników. Z kolei dla $T \approx 50$ K obserwowałem obecność minimum w zależności $\rho_{xx}(T)$, zaś dla $T < 50$ K zależność $\rho_{xx}(T)$ była malejącą funkcją temperatury. Obecność minimum w zależności $\rho_{xx}(T)$ przypisuję wpływowi rozpraszania na domieszkach magnetycznych.

Przeprowadziłem badania efektu Halla w funkcji temperatury oraz indukcji pola magnetycznego. Przeprowadzone badania wykazały, iż oporność Halla, ρ_{xy} , jest liniową funkcją pola magnetycznego w całym badanym zakresie temperatur. Wszystkie badane przeze mnie kryształy $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ charakteryzowały się silnym przewodnictwem typu p z koncentracjami nośników z zakresu od 10^{19} cm^{-3} do 10^{20} cm^{-3} . Silne przewodnictwo typu p w tych kryształach wynika z obecności ujemnie naładowanych defektów, których strukturę należy zbadać. Bardzo istotnym wynikiem jest obserwacja niższych koncentracji nośników przewodnictwa w przypadku kryształu z $x = 0.003$, który wykazywał strukturę chalkopiryty. Nieporządek strukturalny próbek o strukturze blendy cynkowej powoduje zwiększenie koncentracji nośników do poziomu 10^{20} cm^{-3} w próbce z $x = 0.042$. Fakt ten należy połączyć z właściwościami magnetycznymi kryształów, z których wynika, iż wraz ze wzrostem x większość jonów Mn nie podstawia pozycji Zn w sieci krystalicznej oraz tworzy ujemnie naładowane defekty sieci krystalicznej.

Ważne z punktu widzenia weryfikacji tezy T3 są również zaobserwowane zależności temperaturowe koncentracji nośników. Zależności $n(T)$ obserwowane w przypadku większości badanych kryształów są malejące dla $T < 50$ K, osiągają minimum w $T \approx 50$ K, a następnie dla $T > 50$ K wykazują niewielki wzrost wraz z rosnącą temperaturą. Interpretacja zależności $n(T)$ jest możliwa w połączeniu z wnioskami wynikającymi z analizy zależności $\mu(T)$ przedstawionej szczegółowo dla badanych kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ w pracach [H1] oraz [H3]. Zależności $\mu(T)$ wykazują maksimum w $T \approx 50$ K. Rosnąca zależność $\mu(T)$ dla $T < 50$ K jest potwierdzeniem faktu, iż w niskich temperaturach występuje silne rozpraszanie na ujemnie zjonizowanych centrach defektowych, którego wpływ na zależność $\mu(T)$ w $T > 50$ K nie jest dominujący. Z kolei dla $T > 50$ K ruchliwość nośników maleje w funkcji temperatury, co jest zachowaniem typowym w przypadku, gdy dominującym mechanizmem rozpraszania nośników ładunku jest rozpraszanie fononowe.

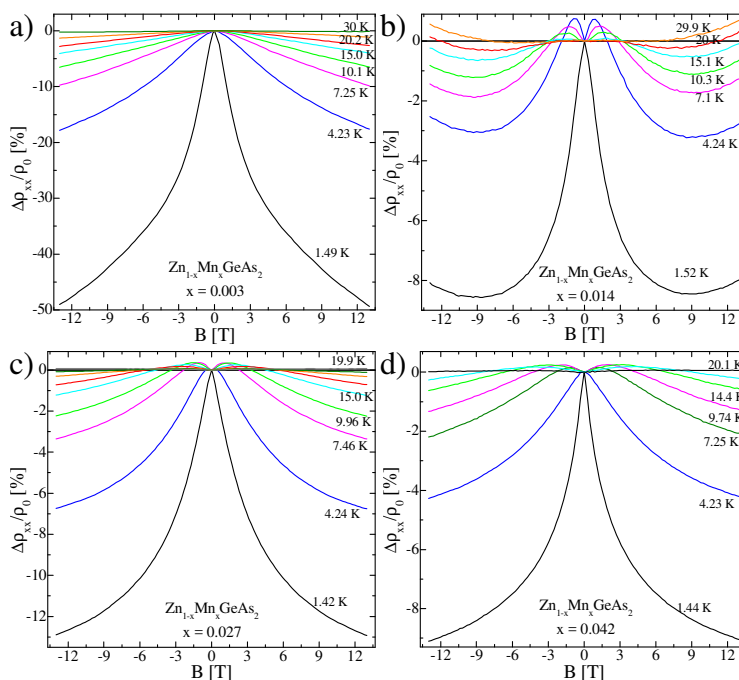
Przeprowadziłem analizę obserwowanych zależności temperaturowych ruchliwości nośników w oparciu o fenomenologiczne relacje wykładnicze składowej całkowitej zależności $\mu(T)$ opisanej przez regułę Matthiessena. Niskotemperaturowe zależności $\mu(T)$ udało się dopasować wykładniczymi funkcjami temperatury o wykładnikach mających wartości od 0.11 do 0.55. Dane literaturowe dla GaAs typu p wskazują na zależność $\mu(T)$ typu $\propto T^{2.2}$ w przypadku, gdy w próbkach jest obecny jeden typ zjonizowanych defektów stanowiących centra rozpraszania nośników przewodnictwa. Otrzymane przeze mnie wartości wykładników temperaturowych są znacznie niższe, co wskazuje jednoznacznie, iż w badanych kryształach obecnych jest więcej niż jeden typ defektów odpowiedzialnych za rosnące zależności $\mu(T)$ dla $T < 50$ K. Z kolei zależność $\mu(T)$ dla $T > 50$ K daje się opisać zależnością wykładniczą z wykładnikiem o wartościach od -0.5 do -0.8. W przypadku rozpraszania na fononach akustycznych przewidziana jest zależność typu $\propto T^{-3/2}$, zaś w przypadku rozpraszania na fononach optycznych przewidziana jest zależność typu $\propto T^{-1/2}$. Otrzymane w przypadku kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ wartości wykładników są bliższe wartościom charakterystycznym dla fononów optycznych, co wskazuje, iż ten typ fononów dla $T > 50$ K pełni dominującą rolę w procesach rozpraszania w badanych przeze mnie próbkach.

Badania zjawisk lokalizacji nośników w kryształach $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ kontynuowałem poprzez szereg badań magnetotransportowych w zakresie silnych pól magnetycznych

$B \leq 13$ T. Pozwoliło mi to rzucić światło na możliwe korelacje między właściwościami strukturalnymi oraz magnetycznymi a właściwościami elektrycznymi badanych przede mnie kryształów. Wszystkie obserwowane zależności $\rho_{xy}(B)$ są liniowe w całym mierzonym zakresie temperatur oraz pól magnetycznych. Z kolei badania zależności połowych magnetooporu tj. $\rho_{xx}(B)$ wykazały znaczne różnice w wynikach pomiędzy poszczególnymi kryształami o różnej zawartości Mn, x . Wybrane wyniki badań magnetooporu zebrane i zinterpretowane w pracy [H1] przedstawiłem na Rys. 2.

W przypadku kryształu $ZnGeAs_2$ nie zawierającego domieszek magnetycznych obserwowałem jedynie niewielki, kwadratowy w funkcji pola magnetycznego dodatni magnetoopór o amplitudach nieprzekraczających 1%. Efekt ten zinterpretowałem, jako klasyczny magnetoopór pochodzący od ruchu nośników ładunku po orbitach cyklotronowych w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Z kolei w przypadku kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ w zakresie niskich temperatur $T < 30$ K obserwowałem, iż zarówno wartość (o rząd wielkości większa) jak i kształt krzywych magnetooporu obserwowany w przypadku aktualnie badanych kryształów są odmienne aniżeli miało to miejsce dla paramagnetycznej próbki $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ z $x = 0.053$, którą badałem w 2009 roku [15]. Jest zatem oczywiste, iż mechanizmem fizycznym odpowiedzialnym za obserwowany w $T < 30$ K magnetoopór nie jest rozpraszanie na nieporządku spinowym, tak jak to wcześniej interpretowałem dla kryształu z $x = 0.053$ [15]. Z kolei, dla $T > 30$ K w przypadku wszystkich badanych kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ obserwowałem jedynie klasyczny magnetoopór o niewielkich wartościach, kwadratowy w funkcji pola magnetycznego, podobnie jak dla próbki $ZnGeAs_2$ nie zawierającej Mn.

Kształt krzywych magnetooporu silnie zależy od składu chemicznego oraz temperatury w badanych próbkach $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$. Największą amplitudę magnetooporu zaobserwowałem w przypadku kryształu o strukturze chalkopirytu z $x = 0.003$. Możliwe jest zatem, iż silny wpływ na wielkość magnetooporu ma ilość Mn w stopie oraz stopień nieporządku strukturalnego. W przypadku kryształu z $x = 0.003$ dla $T < 30$ K obserwowałem jedynie ujemny przycynek do magnetooporu. Z kolei dla kryształów z $x \geq 0.014$ dla $T < 30$ K obserwowałem dwa przycynki do magnetooporu: (i) w obszarze niskich pól magnetycznych o indukcji $B < 3$ T obserwowałem silny dodatni przycynek do magnetooporu oraz (ii) w obszarze silnych pól magnetycznych $B \geq 3$ T obserwowałem obecność



Rys. 2. Krzywe magnetooporu otrzymane dla wybranych kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ o różnym składzie chemicznym.

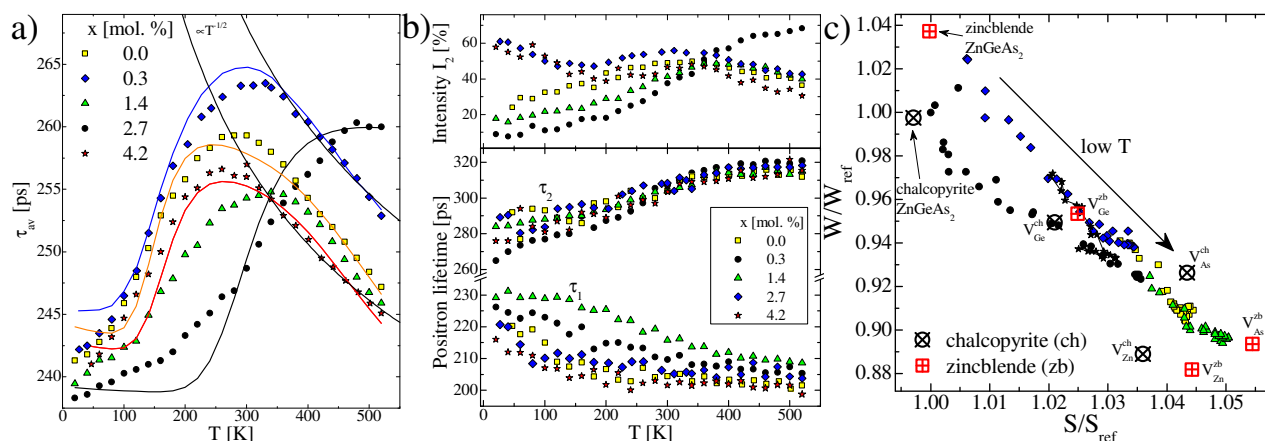
dominującego ujemnego przyczynku do magnetooporu. Ujemny wkład do magnetooporu może mieć identyczny mechanizm fizyczny jak efekt obserwowany dla kryształu z $x = 0.003$.

Najważniejszym i jednocześnie najtrudniejszym problemem podczas próby interpretacji wyników badań magnetooporu w kryształach $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ było wytypowanie najbardziej prawdopodobnego mechanizmu fizycznego, który jest odpowiedzialny za efekty obserwowane w pracy [H1] dla $T < 30$ K. Przeprowadziłem analizę skalowania do prawa potęgowego zgodnie z zależnością $\Delta\rho_{xx}/\rho_0 \propto B^m$. Analiza prawem potęgowym wykazała, iż wartość wykładnika m zmieniała się w badanych próbkach od 0.6 do 0.8. Teoria fluktuacji-spinowych Moriyi-Kawabaty [37,38] przewiduje $m = 1$ lub 2 w przypadku rozpraszania na nieporządku spinowym dla materiałów, które są odpowiednio słabymi ferromagnetykami lub paramagnetykami. W związku z tym rozpraszanie na fluktuacjach-spinowych nie jest dominującym mechanizmem fizycznym odpowiedzialnym za obserwowane w próbkach efekty magnetooporowe dla $T < 30$ K. Ponadto wykonałem analizę zbieżności przebiegu krzywych $M(B)$ z zależnościami magnetooporu. Analiza ta wykluczyła zależność liniową bądź kwadratową magnetooporu od namagnesowania materiału. Stanowi to drugi dowód na to, że uporządkowanie magnetyczne nie jest w badanych próbkach odpowiedzialne za obserwowane efekty magnetooporowe.

Kolejnym ważnym zjawiskiem, które może być odpowiedzialne za obserwowane efekty magnetooporowe jest zjawisko tzw. słabej lokalizacji nośników [39]. Szereg prac pokazuje, iż w obecności oddziaływania spinowo-orbitalnego zjawisko słabej lokalizacji może istnieć w materiale zawierającym jony magnetyczne i mieć złożoną naturę zależną od szeregu parametrów materiałowych [40]. Z tego względu niestety nie mogłem przeprowadzić dopasowań obserwowanych krzywych magnetooporu do teorii słabej lokalizacji. Iloczyn $k_F l$ dla wszystkich badanych przeze mnie kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ jest bliski 1 co oznacza, iż lokalizacja jest znacząca w tym układzie. Ponadto teorie słabej lokalizacji przewidują w układzie o niskiej dyfuzyjności nośników (niższej niż $0.5 \text{ cm}^2/\text{s}$) istnienie tak dodatniego jak i ujemnego przyczynku do magnetooporu o kształcie zbliżonym do tego, który obserwowałem doświadczalnie dla badanych kryształów. Dodatkowo obserwuję zmniejszenie wielkości magnetooporu wraz z rosnącym x a zwłaszcza korelacje z x_0 oraz x_m , co jest konsekwencją niszczenia zjawiska słabej lokalizacji przez rosnącą ilość aktywnych magnetycznie jonów Mn. W związku z tym ostatecznie przypisuje obserwowane efekty magnetooporowe w kryształach $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ dla $T < 30$ K, jako *pochodzące od zjawiska słabej lokalizacji*. Zjawiska lokalizacji są zatem w materiałach II-IV-V₂ silne, co pokazałem w pracy [H1] i prowadzi to do pozytywnej weryfikacji tezy T3.

Silne przewodnictwo typu p obserwowane przeze mnie w kryształach $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ jest związane z obecnością znacznych koncentracji różnych typów ujemnie naładowanych defektów sieci krystalicznej półprzewodnika. Identyfikacja typów defektów obserwowanych w kryształach $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ jest bardzo istotnym problemem; istotnym dla mnie również ze względu na konieczność weryfikacji tezy T3. Celem rozwiązania tego problemu naukowego posłużyłem się techniką spektroskopii anihilacji pozytronów, która jest specjalistyczną techniką umożliwiającą identyfikację dominujących typów defektów punktowych w ciałach stałych. Jest to zatem bardzo ważna technika umożliwiająca identyfikację struktury defektów półprzewodników typu p, w których ujemnie naładowane defekty z reguły dominują. Badania pozytronowe kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ oraz analizę danych i obliczenia teoretyczne wykonałem podczas stażu podoktorskiego na Uniwersytecie Aalto w Finlandii.

Badania pozytronowe kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ polegały na pomiarach zależności temperaturowych widm czasu życia pozytronów oraz widm poszerzenia Dopplera linii anihilacji elektron-pozytron. Wybrane wyniki badań pozytronowych, które zostały przeze



Rys. 3. Wyniki badań pozytronowych kryształów $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ o różnym składzie chemicznym składające się na: (a) zależności temperaturowe średniego czasu życia pozytronów, (b) zależności temperaturowe składowych widm czasu życia pozytronów oraz (c) wyniki badań parametrów Dopplera otrzymane w różnych temperaturach.

mnie opublikowane w pracy [H3] zestawilem na Rys. 3. Zmiany temperaturowe widm czasu życia pozytronów najłatwiej przedstawić za pomocą tzw. średniego czasu życia τ_{av} , który matematycznie jest środkiem ciężkości widma. Istotne jest, iż $\tau_{av} > 255 \pm 5$ ps tj. są to wartości wyższe aniżeli obliczony przeze mnie czas życia pozytronu w pozbawionym defektów kryształ ZnGeAs_2 [41]. Oznacza to, iż pozytrony w badanych przeze mnie w pracy [H3] kryształach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ są pułapkowane przez luki lub inne defekty punktowe. W przypadku kryształu $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ z $x = 0.003$ obserwowałem rosnącą zależność $\tau_{av}(T)$ dla $T < 450$ K i nasycenie $\tau_{av}(T)$ w wyższych temperaturach. Taki kształt zależności $\tau_{av}(T)$ wskazuje na pułapkowanie pozytronów w lukach, które są elektrycznie neutralne. Wynik ten jest zbliżony z wcześniej badanymi przeze mnie kryształami $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ z $x \geq 0.053$ [41]. Z kolei w przypadku kryształów o strukturze blendy cynkowej obserwowałem $\tau_{av}(T = 10$ K) $\rightarrow 255$ ps oraz rosnącą zależność $\tau_{av}(T)$ dla $T < 300$ K, która wynika z pułapkowania pozytronów w płytkich defektach jonowych nietworzących otwartej objętości w kryształ. Natomiast malejąca zależność $\tau_{av}(T)$ dla $T > 300$ K mająca charakter typu $\propto T^{-1/2}$ wskazuje na pułapkowanie pozytronów w ujemnie naładowanych lukach. Zidentyfikowałem zatem dwa typy defektów o ujemnym ładunku, które są odpowiedzialne za silne przewodnictwo typu p w tych kryształach. Porównanie wartości $\tau_{av}(T = 300$ K) wskazało na generalnie rosnącą zależność $\tau_{av}(x)$. Wraz ze wzrostem ilości Mn w próbkach rośnie koncentracja ww. defektów.

W kolejnym kroku wykonałem bardziej skomplikowaną analizę widm czasu życia pozytronów celem wyodrębnienia kilku składowych widm o różnych wartościach τ_i oraz różnej intensywności I_i . Analiza ta umożliwiła mi wyodrębnienie dwóch czasów życia τ_1 oraz τ_2 oraz intensywności I_2 . Wyniki przeprowadzonej przeze mnie analizy danych zestawilem na Rys. 5b. Separacja widm czasu życia pozytronów na dwie dobrze rozróżnialne składowe potwierdziła wcześniejsze wnioski, które postawiłem w oparciu o analizę zależności $\tau_{av}(T)$.

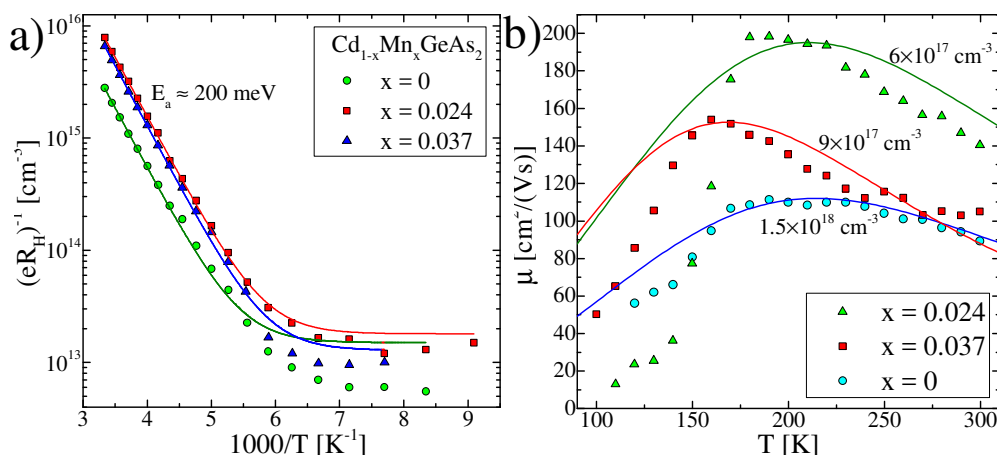
Przeprowadziłem również analizę zależności $\tau_{av}(T)$ za pomocą modelu pułapkowania pozytronów w defektach [42]. Zastosowanie ww. modelu umożliwiło mi odtworzenie doświadczalnych zależności $\tau_{av}(T)$ oraz oszacowanie koncentracji i energii wiązania defektów, które odkryłem. Oszacowane energie wiązania defektów wyniosły odpowiednio 90 meV oraz 170 meV dla defektów w kryształach o strukturze blendy cynkowej oraz chalkopirytu. Oznacza to, że w kryształach o strukturze chalkopirytu oprócz neutralnych luk obecne są również ujemnie naładowane defekty jonowe. Oszacowane koncentracje defektów wyniosły odpowiednio $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ dla ujemnie naładowanych luk kationowych w próbkach

o strukturze blendy cynkowej oraz $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ i $7.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dla defektów jonowych dla próbek o strukturze blendy cynkowej oraz chalkopiryty. Otrzymane wyniki, w szczególności koncentracje defektów, są zbyt małe by możliwe było pełne wytłumaczenie koncentracji nośników rzędu $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Możliwe jest zatem, iż w materiale tym obecne są również inne typy defektów, których nie wykryłem metodą spektroskopii czasu życia pozytronów.

Dalsze badania struktury defektów obecnych w badanych w pracy [H3] kryształach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ wykonałem za pomocą spektroskopii poszerzenia Dopplera linii anihilacji elektron-pozytron. Wyniki tych badań przedstawia się typowo w postaci tzw. płaszczyzny $W(S)$, gdzie W oraz S są to parametry wyznaczone w oparciu o liczbę zliczeń w widmie w obszarze odpowiednio bliskim oraz dalekim od energii anihilacji równej 511 keV. Szczegółowy opis analizy otrzymanych wyników doświadczalnych zamieściłem w pracy [H3] zaś na potrzeby niniejszego opisu przedstawiłem jedynie otrzymane punkty doświadczone na płaszczyźnie $W(S)$ na Rys. 5c. Dodatkowo, we współpracy z Dr. C. Rauchem z Uniwersytetu Aalto wykonałem szereg obliczeń ab-initio gęstości stanów elektronowych, co umożliwiło zastosowanie teorii funkcjonału gęstości do modelowania parametrów anihilacji pozytronów. W szczególności oprogramowanie [43] udostępnione mi przez Prof. F. Tuomisto umożliwiło mi obliczenie teoretycznych wartości parametrów S oraz W dla idealnych kryształów ZnGeAs_2 o strukturze chalkopiryty oraz blendy cynkowej, jak również modelowanie ww. parametrów dla szeregu luk po kationie lub anionie (otwarte symbole na Rys. 5c). Punkty doświadczone wraz z rosnącą temperaturą mijają punkty wyliczone dla luk V_{Ge} i zbieżają w kierunku punktów o wartościach wyliczonych dla pozostałych dwóch typów defektów. Oznacza to, iż w kryształach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ mogę *ostatecznie zidentyfikować trzy typy luk*: (i) ujemnie naładowane pułapki jonowe nietworzące otwartej objętości w kryształach, (ii) neutralne defekty w postaci luk po atomach As oraz (iii) ujemnie naładowane luki po atomach Zn. Zmiany temperaturowe obserwowanych przeze mnie parametrów pozytronowych są skutkiem tego, iż różne typy defektów mają różne zależności temperaturowe stałych pułapkowania oraz różne energie wiązania. Udało mi się zatem zidentyfikować szereg stanów defektowych w kryształach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ oraz wskazać defekty, które są przynajmniej częściowo odpowiedzialne za obserwowane silne przewodnictwo typu p w tych próbkach. Przyczyniło się to w znacznym stopniu do pozytywnej weryfikacji tezy T3.

c.2.1.e. Przewodnictwo kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$

Wysokiej jakości kryształy $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ stanowią bardzo ważny temat badań tezy T3 ze względu na fakt, iż jakość strukturalna półprzewodnika ma z reguły bardzo istotny wpływ na jego właściwości elektryczne. W związku z tym przeprowadziłem szereg badań magnetotransportowych kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$. Nie wykryłem obecności nieliniowości w zależnościach $\rho_{xy}(B)$ co oznacza, iż w kryształach $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ zjawiska transportu dwu-nośnikowego oraz anomalnego efektu Halla nie występują bądź są zaniedbywalne. W oparciu o wyniki badań magnetotransportowych wyznaczyłem zależności temperaturowe koncentracji nośników oraz ich ruchliwości, przedstawione w pracy [H2] oraz na Rys. 4a i 4b. Wysoka jakość strukturalna kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ pociąga za sobą *znaczną poprawę właściwości elektrycznych* w stosunku do wcześniej badanych próbek tj. wszystkie kryształy $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ zachowują się jak półprzewodniki. Otrzymane wyniki badań efektu Halla wskazały, iż wszystkie badane przeze mnie w pracy [H2] kryształy $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ są półprzewodnikami typu p o niskich koncentracjach dziur przewodnictwa $n = (e \cdot R_H)^{-1} < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (e – ładunek elementarny, R_H – stała Halla) i zależności temperaturowej (patrz Rys. 4a)



Rys. 4. Wyniki badań magnetotransportowych kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ o różnym składzie chemicznym składające się na: (a) zależność koncentracji nośników $n = (eR_H)^{-1}$ w funkcji odwrotności temperatury oraz (b) zależność temperaturową ruchliwości nośników.

charakterystycznej dla termicznie aktywowanego transportu nośników. Wynik ten jest w opozycji do transportu typowego dla materiałów zdegenerowanych, który obserwowałem w pracach [H1] oraz [H3] dla kryształów $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$. Dane zebrane na Rys. 4a pozwoliły mi oszacować wartość energii aktywacji przewodnictwa, E_a , dla każdego z badanych kryształów. Analiza danych wskazała, iż oszacowane przeze mnie wartości E_a dla wszystkich badanych próbek są zbliżone i wynoszą około 200 meV. Otrzymałem podobne wartości E_a zarówno dla kryształu CdGeAs_2 jak i dla kryształów zawierających Mn, co oznacza, zgodnie z wcześniejszymi wnioskami, iż jony Mn stanowiące w pozycjach podstawieniowych domieszkę izoelektronową nie biorą czynnego udziału w kreacji nośników w tym materiale a co za tym idzie jest wysoce prawdopodobne, iż podstawiają pozycje Cd w sieci CdGeAs_2 . Jest zatem ewidentne, iż w tym materiale obecne są również inne typy defektów, np. defekty antypodstawieniowe bądź defekty Frenkla, których energia kreacji jest niższa aniżeli luk po kationach [44], a zatem mogą być one odpowiedzialne za obserwowane stany akceptorowe.

W wyniku przeprowadzonych badań magnetotransportowych wyznaczyłem również zależności temperaturowe ruchliwości nośników pokazane na Rys. 4b. Otrzymane dane wskazały, iż dla $T > 180$ K dominujące w tym materiale jest rozpraszanie nośników ładunku na fononach. Obserwowane w $T \approx 180$ K maksymalne wartości μ nie zależą od ilości Mn w kryształach. Oznacza to, w zgodności do wcześniej postawionych wniosków, iż jony Mn nie są związane z rozpraszaniem nośników. Dla $T < 180$ K obserwowałem malejące zależności $\mu(T)$, które dopasowałem zależnością typu $\propto T^{-1/2}$. Pozwala to na interpretację, iż koncentracja centrów rozpraszania jest niezależna od temperatury na skutek zjawiska kompensacji. Przeprowadziłem analizę zależności $\mu(T)$, którą wykonałem za pomocą empirycznego modelu dwu-pasmowego w przybliżeniu niskiego pola magnetycznego [43]. W oparciu o prosty model odtworzyłem eksperymentalne zależności $\mu(T)$ dla wszystkich badanych kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$. Zastosowany model umożliwił mi oszacowanie koncentracji centrów rozpraszania odpowiedzialnych za zachowanie zależności $\mu(T)$ dla $T < 180$ K. Otrzymane koncentracje centrów rozpraszania zawierały się w przedziale od $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ do $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Oszacowane koncentracje defektów nie rosną z x co potwierdza wcześniejsze wnioski, iż zwiększanie ilości Mn w kryształach nie prowadzi do kreacji defektów. Przeprowadzona analiza pozwoliła potwierdzić istnienie zjawisk lokalizacji swobodnych nośników ładunku na centrach defektowych, co pozwoliło na pozytywną weryfikację tezy T3.

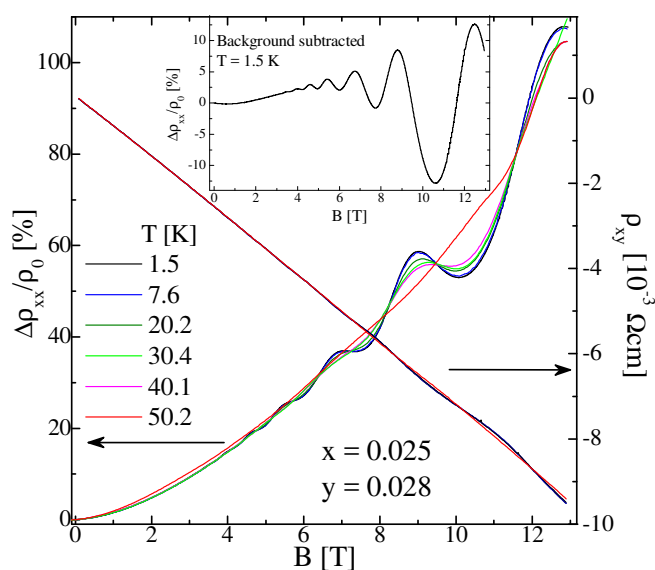
Przeprowadziłem również szczegółowe badania magnetooporu kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ celem weryfikacji tezy T3. Niestety, dla $T < 100$ K kryształy nie przewodziły prądu elektrycznego, zaś dla $T > 100$ K obserwowałem obecność jedynie klasycznego, kwadratowego w funkcji pola magnetycznego magnetooporu związanego ruchem nośników po orbitach cyklotronowych.

c.2.1.f. Oscylacje oporności w kryształach $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{SnAs}_2$

Wykonałem również szereg badań właściwości magnetotransportowych wysokiej jakości paramagnetycznych kryształów $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{SnAs}_2$ z $x < 0.025$ celem weryfikacji tezy T3. Wyniki tych badań zostały przeze mnie opublikowane w pracy [H8] oraz zestawione na Rys. 5. Wyniki przeprowadzonych badań efektu Halla wykazują obecność plateau w zależności $\rho_{xy}(B)$ dla wszystkich próbek w polach magnetycznych wyższych niż 3 T i w temperaturach niższych niż 50 K. Jest to dowód na to, że dane uzyskane w oparciu o badania efektu Halla w niskich polach magnetycznych mogą być analizowane w oparciu o wzory wynikające z klasycznej teorii Drudego i interpretacja tak zanalizowanych wyników jest uzasadniona.

Przeprowadziłem szereg badań efektu Halla dla wszystkich kryształów $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{SnAs}_2$. Otrzymane wyniki oraz ich analiza wskazują, że wszystkie badane kryształy $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{SnAs}_2$ są półprzewodnikami typu n z koncentracjami elektronów rzędu $1-2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Zależności temperaturowe koncentracji nośników wykazują niewielkie zmiany z T wskazujące na fakt, że nasze próbki są zdegenerowanymi półprzewodnikami i aktywacja termiczna nośników nie odgrywa głównej roli w transporcie elektronowym w tym materiale. Koncentracja nośników zmienia się wraz ze zmianą zawartości Mn w próbkach. Zmiany te są jednak małe i nie są monotoniczne z x .

Ruchliwość elektronów μ nie ma jasnego i dobrze zdefiniowanego trendu w funkcji zawartości Mn, x . Obserwuję jednak ogólny spadek μ z x . Można zatem spekulować, że spadek ten jest związany z obecnością wzrastającej ilości defektów w próbkach zawierających dużą zawartość Mn. Najwyższa obserwowana przeze mnie wartość ruchliwości nośników była równa $\mu = 7100 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ dla próbki z $x = 0.025$ oraz $y = 0.028$. Wartości ruchliwości nośników, obserwowane w próbkach badanych w pracy [H8], według mojej wiedzy są najwyższe dla grupy półprzewodników II-IV-V₂. Osiągnęliśmy zatem znaczący postęp jeśli chodzi o poprawę właściwości elektrycznych materiałów grupy II-IV-V₂. Zależności $\mu(T)$ dla wszystkich kryształów $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{SnAs}_2$ są niemal stałe w zakresie temperatur od 4.5 K do 30 K oraz malejące dla T od 30 K do 380 K. Malejące zależności $\mu(T)$ są charakterystyczne dla mechanizmu rozpraszania na fononach. Wykonałem analizę fenomenologiczną zależności $\mu(T)$ uzyskując odwzorowanie doświadczalnych krzywych zależnością typu $T^{-1/2}$. Zależność ta wskazuje, że rozpraszanie na fononach optycznych jest głównym procesem rozpraszania odpowiedzialnym za obserwowane zależności $\mu(T)$.



Rys. 5. Wybrane wyniki magnetotransportowe otrzymane dla kryształu $\text{Cd}_{0.947}\text{Mn}_{0.025}\text{Zn}_{0.028}\text{GeAs}_2$.

Dla wszystkich kryształów $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{SnAs}_2$ obserwowałem obecność oscylacji Shubnikova – de Haasa (SDH) w $T < 50$ K (patrz Rys. 7). Oscylacyjny charakter krzywych $\rho_{xx}(B)$ jest widoczny na tle parabolicznej zależności we wszystkich badanych w pracy [H8] paramagnetycznych próbkach z $x \leq 0.025$. Wkład do magnetooporu proporcjonalny do kwadratu pola magnetycznego musi zostać odjęty celem dalszej analizy danych. Jednoczesna obserwacja oscylacji $\rho_{xx}(B)$ oraz plateau zależności $\rho_{xy}(B)$ dla tych próbek *potwierdza obecność kwantyzacji poziomów energetycznych w polu magnetycznym* o indukcji wyższej niż $B = 3$ T.

Wykonałem analizę częstotliwości oscylacji SDH celem obliczenia koncentracji nośników w materiale. Wyznaczone przeze mnie koncentracje nośników są bliskie tym otrzymanym w oparciu o analizę wyników pomiarów efektu Halla. Jest to istotny wynik oznaczający, że współczynnik rozpraszania dla naszych próbek jest rzeczywiście zbliżony do 1, a analiza efektu Halla została wykonana poprawnie. Drugim etapem analizy oscylacji SDH było odwzorowanie teoretyczne zależności temperaturowych amplitudy poszczególnych oscylacji. Analiza ta umożliwiła mi wyznaczenie bardzo istotnego parametru materiałowego dla kryształów $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{SnAs}_2$ tj. masy efektywnej elektronów m^* . Uzyskane w wyniku przeprowadzonych procedur dopasowania wartości m^* dla wszystkich próbek są podobne i równe około $0.11 \cdot m_0 - 0.12 \cdot m_0$, gdzie m_0 jest masą elektronu w próżni. Wartości masy efektywnej dla CdSnAs_2 są znane w literaturze i wynoszą między $0.04 \cdot m_0$ do $0.06 \cdot m_0$ [24].

c.2.1.g. Podsumowanie

Pierwsza część badań, które prowadziłem skoncentrowana była na weryfikacji tez T1-T3 w pracach H1, H2, H3 oraz H8. Pokazałem na przykładzie trzech materiałów pozytywną weryfikację powyższych trzech tez badawczych oraz postawiłem istotne wnioski:

- Wykazałem, iż dla szeregu półprzewodników grupy II-IV-V₂ z Mn możliwe jest jednorodne rozpuszczanie domieszek magnetycznych w kryształach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ ($0 < x \leq 0.042$), $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ ($0 < x \leq 0.037$) oraz $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{SnAs}_2$ ($0 < x \leq 0.025$). Zmiana matrycy półprzewodnikowej ma zasadniczy wpływ na efektywność domieszkowania jonami Mn oraz stopień nieporządku magnetycznego w materiale.
- Wykazałem, iż w zależności od rodzaju matrycy półprzewodnika II-IV-V₂ zmianie ulegają wartości efektywnych składów chemicznych wyznaczonych metodami magnetometrycznymi. Jedynie w kryształach (i) $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ dla $x = 0.003$, (ii) $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ z $x \leq 0.013$ oraz (iii) $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{SnAs}_2$ z $x \leq 0.013$ większość jonów Mn znajduje się w stanie ładunkowym Mn^{2+} z $J = S = 5/2$. Z kolei dla wyższych zawartości Mn w powyższych kryształach wykazałem obecność jonów Mn sprzężonych krótko-zasięgowo w proste klastery nietworzące wytrąceń obcych faz krystalicznych.
- Odkryłem istnienie daleko-zasięgowych oddziaływań RKKY w kryształach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ z $x \leq 0.042$ oraz krótko-zasięgowych oddziaływań nadwymiany w kryształach $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ z $x \leq 0.037$. Wyzaczyłem wartość stałej oddziaływania RKKY w kryształach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ z $x = 0.003$ równą $J_{pd} = (0.75 \pm 0.09)$ eV. Natomiast w przypadku kryształów $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ z $x \leq 0.037$ wyznaczyłem wartości stałej magnetycznego oddziaływania nadwymiany poprzez anion, J/k_B , zmieniające się wraz z ilością Mn w kryształach w zakresie od -0.46 do -3.26 K.
- Wykazałem, iż rodzaj matrycy półprzewodnika II-IV-V₂ ma zasadniczy wpływ na typ oraz charakter przewodnictwa kryształów jednorodnych. Zbadałem przewodnictwo typu p z koncentracjami nośników rzędu od 10^{19} cm^{-3} do 10^{20} cm^{-3} w kryształach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ z $x \leq 0.042$. Z kolei kryształy $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ z $x \leq 0.037$ charakteryzowały się przewodnictwem typu n z koncentracjami nośników o wartościach $n < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ zaś

- kryształy $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ z $x \leq 0.025$ wykazywały przewodnictwo typu n z koncentracjami nośników o wartościach rzędu $1-2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.
- Przewodnictwo elektryczne kryształów jednorodnych wykazuje cechy właściwe półprzewodnikom zdegenerowanym dla kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ oraz $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$. Z kolei w przypadku kryształów $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ obserwowałem właściwy półprzewodnikom termicznie aktywowany transport nośników ładunku. Należy podkreślić, iż właściwości elektryczne ww. kryształów II-IV-V₂ z Mn mają złożoną naturę i jednocześnie obserwowanych jest kilka zjawisk fizycznych, które mają na nie wpływ.
 - Wykazałem, iż w zależności od typu półprzewodnika obserwuję odmienną strukturę defektów, które są odpowiedzialne za kreację oraz rozpraszanie nośników w materiale. Przeprowadziłem szczegółowe badania struktury defektów w kryształach $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ pokazując istnienie ujemnie naładowanych pułapek jonowych, ujemnie naładowanych luk po atomach Zn oraz neutralnych elektrycznie luk po atomach As.
 - Wykazałem, iż defekty sieci krystalicznej są odpowiedzialne za obserwowane zależności $\rho_{xx}(T)$, $n(T)$ oraz $\mu(T)$. Obserwowałem znaczne wahania ruchliwości nośników między kryształami: (i) dla $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ $\mu < 40 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, (ii) dla $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ $\mu < 200 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ oraz (iii) dla $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ $\mu < 7100 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.
 - Zbadałem obecność zjawisk lokalizacji ładunku na stanach defektowych w kryształach $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ poprzez efekty magnetooporowe w $T < 30 \text{ K}$. Wykazałem ponadto, iż rosnąca koncentracja domieszek magnetycznych w materiale prowadzi do tłumienia zjawiska słabej lokalizacji w kryształach $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$.
 - Odkryłem oscylacje magnetotransportowe w postaci efektu Shubnikova-de Haasa w kryształach $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ o wysokiej ruchliwości nośników ładunku. W oparciu o oscylacje Shubnikova-de Haasa oszacowałem koncentrację nośników oraz wartość masy efektywnej nośników z zakresu $0.11 \cdot m_0 - 0.12 \cdot m_0$.

c.2.2. Kompozyty ferromagnetyczne

Równoległe do prac dotyczących badań właściwości jednorodnych półprzewodników półmagnetycznych bazujących na związkach chemicznych grupy II-IV-V₂ układu okresowego pierwiastków domieszkowanych jonami magnetycznymi Mn podjąłem szeroko zakrojone badania kompozytów ferromagnetycznych bazujących na ww. grupie materiałów półprzewodnikowych celem weryfikacji tezy T4-T6. Przekroczenie limitu rozpuszczalności Mn w materiałach II-IV-V₂ prowadzi do powstania układów granularnych półprzewodnik – ferromagnetyczny metal. Badania kompozytów ferromagnetycznych bazujących na materiałach II-IV-V₂ rozpocząłem jako doktorant w IF PAN. Rezultatem tych badań było kilka publikacji stanowiących dobry wstęp do badań tej tematyki. Wstępne prace rozwinąłem już jako adiunkt w IF PAN. Wyniki moich prac koncentrujących się na kompozytach ferromagnetycznych opublikowałem w pracach [H4-H8].

c.2.2.a. Kontrola efektów magnetooporowych w $Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs_2$

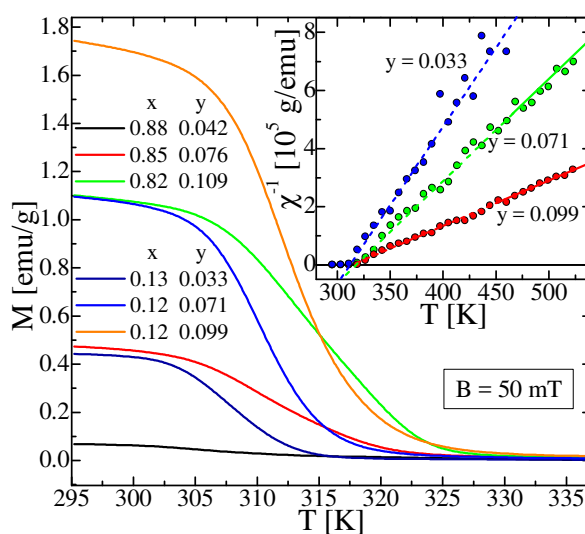
Badania układów kompozytowych typu ferromagnetyk-półprzewodnik bazujących na materiałach grupy II-IV-V₂ układu okresowego pierwiastków zapoczątkowałem podczas studiów doktoranckich. Pokazałem w rozprawie doktorskiej, że obecność klastrów MnAs w matrycy półprzewodnika $ZnGeAs_2$ [14] lub $CdGeAs_2$ [23] powoduje powstawanie odpowiednio gigantycznego ujemnego bądź kolosalnego liniowego dodatniego magnetooporu. Wstępne bardzo ciekawe wyniki spowodowały moje zainteresowanie możliwością kontroli właściwości magnetotransportowych kompozytów ferromagnetyk-

półprzewodnik poprzez intencjonalny wzrost kryształów II-IV-V₂ zawierających klaster MnAs. Wykonałem szczegółowe badania szeregu kryształów Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs₂ o zmiennej zawartości Cd oraz Mn, które opublikowałem w pracy [H4]. Moje wcześniejsze prace na temat możliwości otrzymywania roztworów stałych Zn_{1-x}Cd_xGeAs₂ [47] wskazały, iż układ ten może istnieć jedynie w ograniczonym zakresie zawartości Cd od 0 do 0.18 oraz od 0.82 do 1. Dało nam to podstawy do podjęcia prób syntezy jednorodnych kryształów Zn_{1-x}Cd_xGeAs₂ zawierających wytrącenia MnAs. Umożliwiło mi to przeprowadzenie szczegółowych badań właściwości strukturalnych, magnetycznych oraz elektrycznych szeregu próbek o zróżnicowanej koncentracji klasterów MnAs w sieci półprzewodnika.

Badania kryształów Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs₂ konieczne do weryfikacji tezy T4 rozpocząłem od charakteryzacji strukturalnej. Badania EDXRF wykazały, iż kryształy Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs₂ miały średnie zawartości Cd $x \approx 0.18$ bądź 0.83 oraz Mn zmieniające się w zakresie od $y = 0.033$ do 0.109. Współpracownicy z Rosji wykonali badania strukturalne metodą HRXRD. Otrzymane wyniki oraz analiza danych metodą Rietvela wskazują jednoznacznie na obecność w kryształach następujących faz: (i) w kryształach z $x \approx 0.18$ wykryto fazę chalkopiryty zbliżoną do ZnGeAs₂ [46], (ii) w próbkach z $x \approx 0.83$ wykryto fazę chalkopiryty podobną do CdGeAs₂ [46] oraz (iii) we wszystkich kryształach wykryto obecność fazy heksagonalnej MnAs. Obecność heksagonalnych wytrąceń MnAs w próbkach została potwierdzona za pomocą badań SEM, które wykazały obecność klasterów MnAs o rozmiarach poniżej 1 μm . Jedynie niewielka frakcja klasterów MnAs obecnych w próbkach miała rozmiary powyżej 1 μm i jedynie tak duże wytrącenia miały kształt heksagonu.

W świetle konieczności weryfikacji tezy T5 przeprowadziłem szczegółowe badania właściwości magnetycznych kryształów Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs₂ za pomocą szeregu metod magnetometrycznych. Przeprowadzone badania wykazały, iż wszystkie próbki wykazują przejście paramagnetyk – ferromagnetyk w $T \approx 310$ K. W niskich temperaturach nie stwierdziłem obecności wkładu paramagnetycznego do podatności magnetycznej. Oznacza to, iż metoda syntezy uniemożliwiła jednorodne rozpuszczanie jonów Mn w sieci półprzewodnika i zdecydowana większość jonów magnetycznych w materiale pozostaje w klasterach MnAs.

Poprawne wyznaczenie temperatury Curie oraz analiza właściwości magnetycznych w oparciu o prawo Curie-Weissa wymagała poszerzenia zakresu temperatur, w których wykonywane były pomiary właściwości magnetycznych na zakres temperatur przekraczających temperaturę pokojową. Zależności namagnesowania w funkcji temperatury uzyskane przez współpracowników za pomocą magnetometru VSM w niskich polach magnetycznych $B \leq 50$ mT posłużyły mi do wyznaczenia zależności temperaturowych stało-polowej podatności magnetycznej χ_{dc} (patrz Rys. 6). Wyznaczone zależności $\chi_{dc}(T)$ zostały przeze mnie wykorzystane do wyznaczenia temperatury Curie, T_C , badanych próbek. Wyznaczone wartości T_C zawierały się dla wszystkich badanych próbek w zakresie od



Rys. 6. Zależności temperaturowe namagnesowania oraz podatności magnetycznej (wstawka) otrzymane dla wybranych kryształów Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs₂.

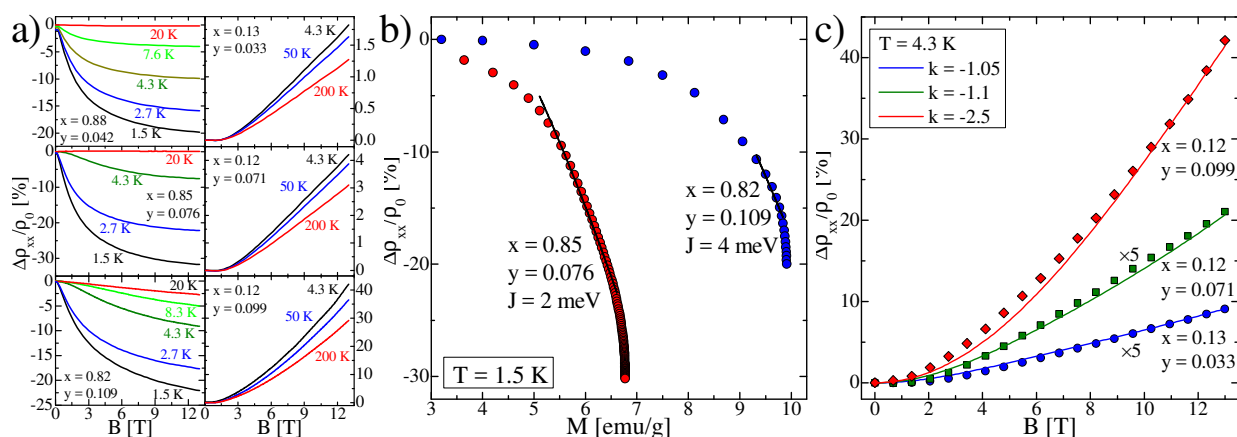
306 K do 313 K. *Uporządkowanie ferromagnetyczne jest w tych kryształach związane z obecnością klasterów MnAs*. Obserwowałem niewielkie zmiany T_C wraz z zawartością Cd, x , zmieniającą się od $x \approx 0.12$ do 0.83. Jest to związane z deformacją klasterów MnAs na skutek naprężeń. Objawiają się one zmianą parametrów sieci MnAs pomiędzy obiema powyższymi seriami próbek z $x \approx 0.12$ i 0.83. Deformacja klasterów jest znana jako jeden z głównych czynników odpowiedzialnych za zmiany T_C klasterów MnAs [48,49].

Dalsza weryfikacja tezy T4 wymagała analizy odwrotności podatności magnetycznej, χ_{dc} , (patrz wstawka do Rys. 6) w zakresie temperatur znacznie powyżej T_C tj. w obszarze paramagnetycznym, która zachowuje się zgodnie z prawem Curie-Weissa. Analiza danych umożliwiła mi wyznaczenie dwóch parametrów tj. temperaturę Curie-Weissa, θ , oraz stałą Curie, C . Uzyskane wartości C wykorzystałem z kolei do obliczenia efektywnej zawartości Mn, y_θ , w próbkach. W przypadku wszystkich kryształów prawdziwa jest nierówność $y_\theta < y$. Istnieją dwa możliwe wytłumaczenia takiego zachowania. Po pierwsze, zmodyfikowane prawo Curie-Weissa ma zastosowanie dla T dużo wyższych niż T_C . Z powodu ograniczeń sprzętowych oraz ze względu na ryzyko wygrzania próbek nie było możliwe przeprowadzenie pomiarów w $T > 600$ K. Jest więc możliwe, że w zakresie temperatur od 450 K do 600 K oraz w zakresie niskiego pola magnetycznego momenty magnetyczne jonów manganu nie są izolowane i ustawione wzdłuż kierunku pola, a ich wkład do podatności magnetycznej jest częściowy. Po drugie, duża część jonów manganu w materiale może znajdować się w stanie ładunkowym różnym od Mn^{2+} , który jest stanem wysoko-spinowym z całkowitym momentem magnetycznym $J = S = 5/2$. Drugi wyznaczony przeze mnie parametr tj. temperatura Curie-Weissa θ ma wartości zbliżone do T_C , co wskazuje na brak silnej frustracji magnetycznej w naszych próbkach, która mogłaby prowadzić do znaczącej różnicy pomiędzy θ i T_C . Powyższe wyniki stanowią istotny wkład w badania tezy T4.

Badania właściwości magnetycznych kryształów $Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs_2$ kontynuowałem poprzez szereg pomiarów zależności namagnesowania $M(B)$. Namagnesowanie w $T = 4.5$ K dla kryształów z $x \approx 0.012$ wykazuje nasycenie dla $B < 9$ T. Umożliwiło mi to wyznaczenie namagnesowania nasycenia, M_S , wielkość istotną dla oszacowania efektywnej zawartości Mn, y_m . Z kolei w przypadku próbek z $x \approx 0.083$ krzywe $M(B)$ nie wykazują nasycenia. Brak nasycenia krzywych $M(B)$ jest skutkiem znacznej frustracji magnetycznej oraz obecności silnych oddziaływań antyferromagnetycznych w próbkach z $x \approx 0.083$. Uzyskane wartości y_m zebrane w pracy [H4] pokazują, że $y_m \approx y$ oraz $y_m > y_\theta$. Wytłumaczeniem takiego zachowania jest prawdopodobieństwo tego, że niektóre z jonów Mn zajmują pozycje międzywęzłowe i/lub tworzą nano-klastery. Takie jony Mn oddziałują antyferromagnetycznie z pozostałymi jonami Mn i mogą nie dawać wkładu do podatności magnetycznej. Z kolei w wysokim polu magnetycznym podczas badań namagnesowania sprzężenie antyferromagnetyczne jest zbyt słabe i momenty magnetyczne jonów Mn ustawiane są w kierunku pola magnetycznego dając pełen wkład do namagnesowania, co skutkuje $y_m \approx y$.

Wykonałem również szereg badań histerez namagnesowania dla szeregu kryształów $Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs_2$. Zaobserwowałem obecność dobrze zdefiniowanych pętli histerezy magnetycznej jedynie dla próbek z $x \approx 0.83$. Różnica w kształcie pętli $M(B)$ pomiędzy próbkami z $x \approx 0.12$ i 0.83 jest związana ze zmianą struktury domenowej klasterów MnAs, która jest z kolei ściśle związana z nieporządkiem strukturalnym oraz parametrami geometrycznymi wytrąceń.

Najważniejszym elementem badań kompozytowych kryształów $Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs_2$ zawierających wytrącenia MnAs były badania właściwości elektrycznych kryształów celem weryfikacji tezy T6. Jako pierwsze wykonałem badania zależności $\rho_{xx}(T)$ dla $B = 0$ T.



Rys. 7. Wyniki badań magnetotransportowych kryształów $Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs_2$ o różnym składzie chemicznym składające się na: (a) zależności oporności ρ_{xx} w funkcji pola magnetycznego otrzymane w różnych temperaturach, (b) zależności magnetooporu od namagnesowania otrzymane dla wybranych kryształów w $T = 1.5$ K oraz (c) zależności magnetooporu od pola magnetycznego otrzymane dla wybranych próbek (punkty) oraz obliczone w oparciu o model efektywnego medium (linie) dla wybranych próbek w $T = 4.3$ K.

Otrzymane zależności $\rho_{xx}(T)$ dla grupy próbek z $x \approx 0.012$ są malejącą funkcją temperatury, podczas gdy dla próbek z $x \approx 0.085$ zależności $\rho_{xx}(T)$ rosną wraz z T w niskich temperaturach, osiągają maksimum, a następnie są malejącą funkcją temperatury. Zależności $\rho_{xx}(T)$ dla próbek z $x \approx 0.012$ nie są wynikiem mechanizmu termicznie aktywowanego transportu nośników, ponieważ eksperymentalna zależność $\rho_{xx}(T)$ nie spełnia prawa aktywacji. Zatem jest to efekt istnienia dużej liczby defektów w materiale i otwarcia drugiego, metalicznego kanału przewodnictwa. Bardziej złożone zależności $\rho_{xx}(T)$ obserwowałem dla próbek z $x \approx 0.085$. Jest możliwe, że krzywe $\rho_{xx}(T)$ są rezultatem obecności defektów strukturalnych.

Efekt Halla w funkcji temperatury pozwolił mi wyznaczyć zależności temperaturowe koncentracji nośników n oraz ich ruchliwości μ . Uzyskane wyniki pomiarów wskazują, że dla wszystkich próbek tak n jak i μ prawie nie zależy od temperatury. Oznacza to, że transport nośników w badanych próbkach nie jest związany z mechanizmem aktywacji termicznej nośników. Próbki z $x \approx 0.085$ są typu p ($n = 0.8-1.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) zaś próbki z $x \approx 0.012$ są typu n ($n = 5.5-11 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Jest to wynikiem zmiany dominującego aktywnego elektrycznie rodzaju defektów w materiale. Defekty te są źródłem elektronów lub dziur przewodnictwa w tym stopie. Wszystkie badane przeze mnie kryształy $Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs_2$ charakteryzują niskie wartości ruchliwości nośników ($\mu \leq 11 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) w temperaturze pokojowej i brak zależności $\mu(T)$. Jest to potwierdzenie wcześniejszych spostrzeżeń, iż badane w pracy [H4] kryształy są silnie zdefektowane.

Kolejnym etapem badań właściwości elektrycznych kryształów $Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs_2$ były badania wykonane w magnecie nadprzewodzącym w reżimie silnych pól magnetycznych. Zależności $\rho_{xy}(B)$ dla wszystkich kryształów były liniowe, co sugeruje brak anomalnego efektu Halla bądź efektów związanych z dwoma typami nośników w materiale. Z kolei wyniki pomiarów magnetooporu mają znacznie bardziej skomplikowany charakter (patrz Rys. 7a). Dla wszystkich próbek z $x \approx 0.085$ magnetoopór wykazuje ujemne wartości dla $T < 20$ K i dodatnie wartości proporcjonalne do B^2 dla $T > 20$ K. Ujemny magnetoopór wykazuje spadek amplitudy wraz ze wzrostem temperatury. Krzywe $M(B)$ dla próbek z $x \approx 0.085$ nie wykazywały nasycenia w $B \leq 13$ T. Jest zatem oczywiste, że magnetoopór w stopie nie jest całkowicie związany z obecnością klastrow MnAs. Magnetoopór obserwowany w grupie próbek o wysokiej zawartości Cd, $x \approx 0.085$, wykazuje

zachowanie podobne do obserwowanego dla $\text{ZnGeAs}_2\text{:MnAs}$ [14], podczas gdy dla grupy próbek o niskiej zawartości Cd, $x \approx 0.012$, magnetoopór wykazuje zachowanie podobne do obserwowanego dla $\text{CdGeAs}_2\text{:MnAs}$ [23]. Jest możliwe, że mechanizm fizyczny prowadzący do powstania różnych przebiegów magnetooporu związany jest nie tylko z typem kationu.

Przeprowadziłem analizę danych eksperymentalnych celem określenia dominującego mechanizmu fizycznego odpowiedzialnego za ujemny magnetoopór w próbkach $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{GeAs}_2$. Jest wiele różnych mechanizmów fizycznych, które mogą prowadzić do ujemnego magnetooporu w półprzewodniku zawierającym domieszki magnetyczne. Teoria fluktuacji spinowych Moriyi-Kawabaty [37,38] przewiduje, że ujemny magnetoopór powinien skalować się jak B lub B^2 dla słabych lub prawie ferromagnetycznych metali. Wykonana przeze mnie analiza pokazuje, że magnetoopór może być dopasowany dla wartości współczynnika skalowania o wartości około 0.76. Ponieważ wartości wykładnika dla naszych próbek różnią się od 1 lub 2, mogą wykluczyć mechanizm fluktuacji spinowych. Ponadto zależność magnetooporu od namagnesowania, M , znormalizowanego do nasycenia, M_S (patrz Rys. 9b) nie jest ani kwadratowa, ani sześcienna. Jest to kolejny dowód na to, że ujemny magnetoopór pochodzi od procesów, które nie są ściśle związane z rozpraszaniem nośników ładunku na jonach Mn.

Ujemny magnetoopór w układach granularnych tj. Ni-SiO₂ [50] jest zjawiskiem znanym, które zwykle opisuje się w ramach teorii spinowo-spolaryzowanych elektronów. Wartości ujemnego magnetooporu zostały opisane dla wielu układów i mogą przyjmować zarówno znaczne wartości rzędu 60% [14], jak i wartości niewielkie około 1% [51]. Zależność $\rho_{xx}(B)$ dla metalu z klasterami ferromagnetycznymi może być opisana w ramach teorii molekularnej modelem opisanym przez Helmana i Abelesa [52]. Wykonałem analizę krzywych $\rho_{xx}(M)$ wykorzystując model wymagający dopasowania krzywych doświadczalnych z dwoma parametrami tj. stałej wymiany, J , i polaryzacji nośników, P . Wartość P dla klasterów MnAs przyjąłem na poziomie 45%. Powyższą wartość zaczerpnąłem z literatury [52] w celu zmniejszenia liczby parametrów dopasowania tylko do J . Wyniki procedury dopasowania przedstawiłem na Rys. 7b. Zawarte dane pokazują, że krzywe magnetooporu nie mogą być odtworzone w całym zakresie pola magnetycznego z wykorzystaniem przyjętego modelu. Jest to wyraźna wskazówka na obecność dodatkowych mechanizmów fizycznych odpowiedzialnych za krzywe magnetooporu w niskich temperaturach. Jest wysoce prawdopodobne, że zjawisko słabej lokalizacji badane w ramach tezy T3 i obserwowane dla jednorodnych próbek $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ z $x < 0.043$ w pracy [H1] może występować w niskich temperaturach w próbkach $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{GeAs}_2$. Ponadto dla wyższych pól magnetycznych klasyczny dodatni magnetoopór może wpływać na kształt krzywych $\rho_{xx}(B)$. Przeprowadzona analiza pozwoliła mi ocenić wartość stałej wymiany wewnątrz ziaren MnAs osadzonych w matrycy półprzewodnika. Uzyskane wartości J rosną wraz z ilością manganu w próbkach w zakresie od $J \approx 1$ meV dla $y = 0.042$ do 4 meV dla $y = 0.109$. Można zatem spekulować, że wzrost J w funkcji ilości Mn w próbkach jest związany ze zmianami właściwości strukturalnych i magnetycznych ferromagnetycznych klasterów MnAs. Uzyskane wartości J są wyższe o więcej niż rząd wielkości niż wartości uzyskane przeze mnie wcześniej dla kryształów $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ z $J < 0.1$ meV [14]. Wyższe wartości J odpowiadają za wyższe temperatury, w których obserwuję ujemny magnetoopór w próbkach $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{GeAs}_2$.

Dla próbek z $x \approx 0.012$ krzywe magnetooporu mają dodatnie nachylenie w całym zakresie pola magnetycznego. Dodatkowo powyżej 3 T zależność $\rho_{xx}(B)$ jest albo prawie liniowa z polem magnetycznym dla próbek z $y = 0.033$ i $y = 0.071$ lub prawie kwadratowa z polem

magnetycznym dla próbek z $y = 0.099$. Amplituda magnetooporu obserwowana w $T = 4.3$ K rośnie wraz z ilością manganu w próbkach od około 1.5% dla próbek z $y = 0.033$ do około 40% dla próbek z $y = 0.099$. Dodatni magnetoopór obserwowałem w temperaturach do 200 K i wykazuje on powolny spadek wraz ze wzrostem temperatury. Większość jonów Mn w naszych próbkach znajduje się w klastrach MnAs a zatem jest oczywiste, iż wzrost y prowadzi do wzrostu koncentracji klastrów MnAs. Jest więc możliwe, że obserwowany dodatni magnetoopór ma taką samą fizyczną przyczynę jak w ten w obserwowany w kryształach $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ [23].

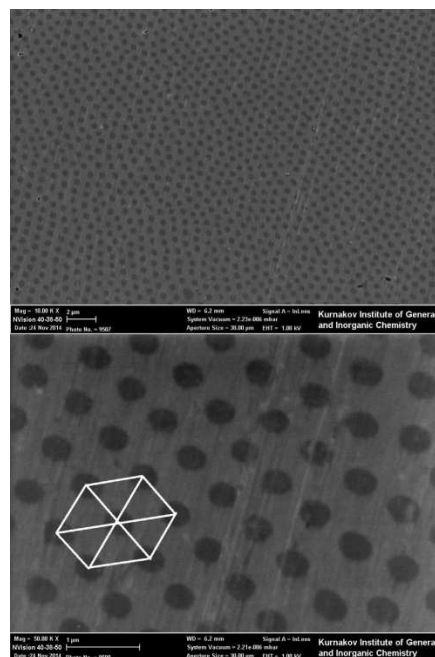
Obecność dodatniego liniowego magnetooporu jest znana i przypisywana obecności niejednorodności o przewodności różnej od tej dla materiału podstawowego. Liniowy magnetoopór może mieć zarówno duże wartości rzędu 1000% w MnAs-GaAs [53] lub wartości mniejsze niż 1% w przypadku cienkich warstw Ni [50]. Magnetoopór w takich układach opisuje model efektywnego ośrodka (EMA¹¹) [54,55]. Model EMA jest wykorzystywany do odtworzenia doświadczalnych krzywych przy wykorzystaniu m.in. stosunku między stałymi Halla w matrycy oraz klastrach, k . Wykonałem analizę magnetooporu wykorzystując model EMA i modelując krzywe $\rho_{xx}(B)$ dla różnych wartości k (patrz Rys. 7c). Najlepsze dopasowanie uzyskałem dla ujemnych wartości k co wskazuje, że klasterzy obecne w matrycy półprzewodnikowej mają znak stałej Halla odwrotny (typu n) aniżeli matryca. Bezwzględna wartość k rośnie w funkcji zawartości Mn, y , wskazując na rosnącą różnicę pomiędzy koncentracją nośników w matrycy i klastrach MnAs.

Powyższe badania kryształów $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{GeAs}_2$ pozwoliły mi na *pokazanie możliwości kontroli efektów magnetotransportowych* poprzez zmianę składu domieszki niemagnetycznej w stopie a zarazem pozytywną weryfikację tez T4 oraz T6. Zrealizowałem zatem cel skupiający się na kontrolowanym wprowadzaniu krótko-zasięgowych oddziaływań do matrycy półprzewodnika II-IV-V₂ (teza T5) oraz kontroli właściwości magnetotransportowych materiału poprzez zmiany składu chemicznego.

c.2.2.b. Samoorganizacja klastrów w kompozytach $\text{ZnSnAs}_2+\text{MnAs}$

Ciągle nierozwiązany pozostał problem uzyskania kontroli nad rozmieszczeniem oraz parametrami geometrycznymi klastrów. Wykonaliśmy serię prób wzrostu oraz badań szeregu kryształów II-IV-V₂+MnAs uzyskiwanych z wykorzystaniem różnych parametrów wzrostu. Moje prace nie przyniosły wymiernych efektów do momentu przeprowadzenia próby wzrostu kompozytów $\text{ZnSnAs}_2+\text{MnAs}$ o różnej zawartości klastrów w stopie. Wyniki szczegółowych badań właściwości strukturalnych, magnetycznych oraz elektrycznych tych kryształów opublikowałem w pracy [H5]. Kryształy kompozytowe $\text{ZnSnAs}_2+\text{MnAs}$ były syntezowane w sposób, który miał zapewnić jak najmniejsze rozmiary klastrów MnAs

W ramach charakteryzacji właściwości strukturalnych próbek $\text{ZnSnAs}_2+\text{MnAs}$ współpracownicy z Rosji wykonali szereg pomiarów HRXRD, SEM, AFM oraz MFM. Próbki bez MnAs zawierają 30% kubicznej



Rys. 8. Zdjęcia SEM powierzchni kompozytu $\text{ZnSnAs}_2+\text{MnAs}$.

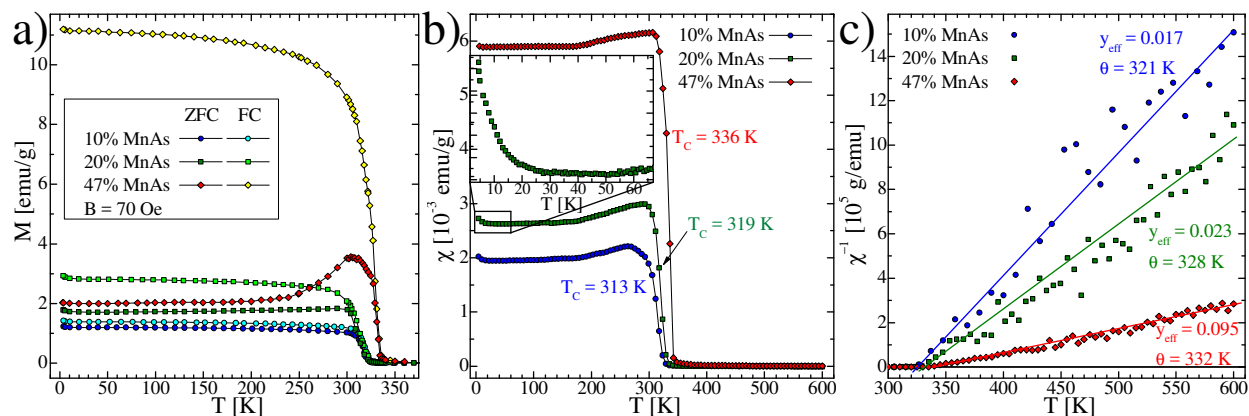
¹¹ z j. ang.: *effective medium approximation*

modyfikacji sieci ZnSnAs_2 (I-42D). Z kolei próbki z MnAs nie zawierają tej fazy zaś wykryto w nich ferromagnetyczną fazę MnAs. Najważniejsze spośród wyników charakteryzacji strukturalnej wydają się być obrazy SEM powierzchni próbek (patrz Rys. 8). Obrazy SEM pokazują, iż w sieci ZnSnAs_2 obecne są klasterki MnAs. Średnia wielkość klasterów MnAs wynosi około 250 nm. Jest to bardzo istotny wynik, ponieważ w przypadku powolnego chłodzenia próbek po syntezie klasterki MnAs mają sto razy większe rozmiary rzędu 25-30 μm [56]. Uporządkowanie ferromagnetyczne obserwowanych klasterów MnAs zostało przez moich współpracowników potwierdzone dzięki pomiarom AFM oraz MFM, w wyniku których uzyskaliśmy wyraźne obrazy struktury domenowej klasterów dla $T < 340$ K. W przypadku wszystkich badanych próbek rozmieszczenie klasterów MnAs w matrycy półprzewodnika ZnSnAs_2 nie jest przypadkowe i nastąpiła organizacja ich wzajemnego położenia. Jest niezwykle istotne, iż *klasterki MnAs porządkują się w heksagony*. Dzięki temu zjawisku udało nam się osiągnąć cel badań polegający na kontrolowanym wprowadzaniu krótko-zasięgowych oddziaływań magnetycznych do półprzewodników II-IV-V₂ poprzez kontrolę parametrów geometrycznych klasterów zawarty w tezie T5. Otrzymanie tak wartościowych próbek stanowiło motywację do przeprowadzenia dla nich badań tezy T6 tj. badań wpływu właściwości strukturalnych układów kompozytowych na ich właściwości magnetyczne oraz elektryczne.

Wykonałem szereg badań właściwości magnetycznych próbek $\text{ZnSnAs}_2+\text{MnAs}$ o różnej zawartości MnAs zmieniającej się od 0 do 47% molowych za pomocą kilku wybranych metod magnetometrycznych, do których miałem bezpośredni dostęp. Wyniki przeprowadzonych badań zostały opublikowane w pracy [H5]. Jako pierwsze przeprowadziłem szereg badań zależności temperaturowych zmiennie-półowej podatności magnetycznej (patrz Rys. 9b). Badania wykonane dla niemagnetycznego kryształu ZnSnAs_2 umożliwiły wyznaczenie diamagnetycznego przyczynku sieci krystalicznej do podatności magnetycznej o wartości $\chi_{\text{dia}} = -2 \times 10^{-7}$ emu/g. Otrzymane wyniki wykazały, iż wszystkie próbki MnAs charakteryzują się obecnością przejścia paramagnetyk – ferromagnetyk w $T > 300$ K. Dla $T < 300$ K podatność magnetyczna wykazuje nieznaczne zmiany w funkcji temperatury. W szczególności w niskich temperaturach obserwuję paramagnetyczny wkład do podatności magnetycznej pochodzący od obecności jednorodnie rozpuszczonych w sieci półprzewodnika ZnSnAs_2 izolowanych jonów Mn. Oznacza to, iż metoda syntezy umożliwiła jednorodne rozpuszczanie jonów Mn w sieci półprzewodnika, ale jednocześnie wkład ten jest na tyle mały, że zdecydowana większość jonów magnetycznych w materiale pozostaje w klasterach MnAs. Cel prowadzonych badań tj. weryfikacja tezy T5 został osiągnięty.

Badania zależności $\text{Re}(\chi_{\text{ac}})(T)$ zostały uzupełnione przez moich współpracowników poprzez pomiary namagnesowania $M(B)$ dla $B < 10$ mT w temperaturach od 300 K do 600 K. Wyniki badań namagnesowania posłużyły mi do obliczenia podatności magnetycznej dla temperatur od 300 K do 600 K (patrz Rys. 9b). Zależności temperaturowe podatności magnetycznej zostały przeze mnie wykorzystane do wyznaczenia temperatury Curie, T_C (patrz Rys. 9b). Obserwowane wartości T_C nieznacznie rosną w funkcji koncentracji MnAs co jest związane ze zmianami parametrów strukturalnych klasterów MnAs, w szczególności ze zmianami parametrów sieciowych klasterów.

Dalsza weryfikacja tezy T5 była możliwa dzięki analizie danych magnetometrycznych w obszarze wysokich temperatur (znacznie powyżej T_C), gdzie w przypadku wszystkich badanych próbek jony magnetyczne znajdują się w stanie paramagnetycznym i zależność temperaturowa podatności magnetycznej może być analizowana z wykorzystaniem prawa Curie-Weissa. Przeprowadzona analiza danych wskazała, iż podatność magnetyczna próbek $\text{ZnSnAs}_2\text{-MnAs}$ spełnia prawo Curie-Weissa i możliwe jest wyznaczenie temperatury Curie-



Rys. 9. Wyniki badań magnetometrycznych kompozytów $\text{ZnSnAs}_2\text{-MnAs}$ o różnym składzie chemicznym składające się na: (a) zależności temperaturowe namagnesowania mierzonego w warunkach chłodzenia próbki w obecności pola magnetycznego $B = 70$ Oe oraz dla pola równego $B = 0$ Oe, (b) podatność magnetyczna w funkcji temperatury oraz (c) zależności temperaturowe odwrotności podatności magnetycznej.

Weissa, θ , oraz stałej Curie, C . Obliczone wartości θ spełniają warunek $\theta \approx T_C$. Wskazuje to na dominację jednego typu oddziaływań magnetycznych w materiale tj. oddziaływań ferromagnetycznych klastrów MnAs oraz zanedbywalnie małą siłę innych oddziaływań magnetycznych, które mogłyby wprowadzać w układzie frustrację magnetyczną. Z kolei obliczone wartości stałej C wykorzystałem do oszacowania efektywnej zawartości Mn, y_{eff} , w próbkach. W przypadku wszystkich badanych w pracy [H5] nanokompozytów wartości y_{eff} rosną w funkcji średniej zawartości klastrów MnAs w próbkach.

Krzywe namagnesowania $M(B)$ badałem w większości samodzielnie przy użyciu dwóch magnetometrów dla $T < 400$ K. Wybrane wyniki pomiarów namagnesowania przedstawione w pracy [H5] wskazują, że krzywe $M(B)$ otrzymane w $T < T_C$ mają podobny kształt jak dla $T = 4.5$ K w przypadku wszystkich próbek. Powyżej T_C krzywe $M(B)$ są typowe dla materiału paramagnetycznego. Dla $T < T_C$ krzywe $M(B)$ mają kształt funkcji Brillouina z nasyceniem dla $B > 4$ T. Pozwoliło mi to oszacować wartość namagnesowania nasycenia M_S , która jest rosnącą funkcją koncentracji MnAs w próbkach, co pokrywa się z analizą stałej Curie C . Obserwowałem obecność pętli histerezy namagnesowania w temperaturach poniżej T_C . Zależności temperaturowe pola koercji, B_C , oraz namagnesowania remanencji, M_R , wskazują, iż wartości B_C oraz M_R są bardzo niskie dla próbek z 10% i 20% MnAs. Jednakże dla próbki z 47% MnAs obserwowałem o wiele szersze i dobrze zdefiniowane histerezy namagnesowania z $B_C = 12$ mT oraz $M_R = 2$ emu/g. Wskazuje to jednoznacznie na fakt, iż struktura domenowa klastrów została zmieniona wraz ze zwiększaniem koncentracji klastrów MnAs w nanokompozycie. Kształt i parametry charakteryzujące pętle histerezy magnetycznej nie wykazują dużych zmian wraz ze wzrostem temperatury do $T \approx T_C$, gdzie pętla histerezy znika. Jest to drugi dowód na to, że jony magnetyczne w klastrach MnAs zawartych w materiale wykazują uporządkowanie ferromagnetyczne. Pokazałem dzięki temu, że koncentracja klastrów MnAs w ZnSnAs_2 umożliwia kontrolę właściwości magnetycznych nanokompozytu a zarazem w pracy [H5] dodałem kolejny duży przyczynek do szczegółowej weryfikacji tezy T5.

Zjawisko samoorganizacji geometrycznej klastrów MnAs stwarza bardzo istotne możliwości odnośnie weryfikacji tezy T6 tj. poszukiwania korelacji między obecnością klastrów oraz ich właściwościami strukturalnymi a właściwościami elektrycznymi nanokompozytów. W związku z tym ważnym elementem badań kompozytowych kryształów $\text{ZnSnAs}_2\text{-MnAs}$ były badania ich właściwości transportowych oraz magnetotransportowych. Badania te składały się z szeregu pomiarów, które wykonałem w całości samodzielnie.

Badania właściwości transportowych kryształów $\text{ZnSnAs}_2+\text{MnAs}$ rozpocząłem od pomiarów zależności $\rho_{xx}(T)$ dla $B = 0$ T. Wartości oporności obserwowane dla próbki ZnSnAs_2 są wyższe od wartości uzyskanych dla próbek $\text{ZnSnAs}_2+\text{MnAs}$. Ponadto zależność $\rho_{xx}(T)$ ma inny kształt w czystym związku ZnSnAs_2 oraz w próbkach nanokompozytowych. Jest to istotna wskazówka mówiąca o tym, że dodanie MnAs do półprzewodnika ZnSnAs_2 drastycznie zmienia transport elektryczny materiału.

Pomiary efektu Halla wskazały jednoznacznie, iż zależności $\rho_{xy}(B)|_{T=\text{const.}}$ są liniowe w funkcji pola magnetycznego w całym badanym zakresie temperatury (nie obserwowałem wkładu od anomalnego efektu Halla). Umożliwiło mi to proste i precyzyjne określenie zależności $n(T)$ i $\mu(T)$ dla wszystkich badanych w pracy [H5] próbek. Wszystkie próbki są półprzewodnikami typu p. Koncentracja nośników w próbkach nanokompozytowych $\text{ZnSnAs}_2-\text{MnAs}$ jest znacznie wyższa niż w próbce ZnSnAs_2 . Koncentracja akceptorów we wszystkich próbkach przekracza wartość charakterystyczną dla przejścia metal-izolator określoną przez kryterium Motta [57]. W związku z tym wszystkie badane próbki leżą po metalicznej stronie przejścia metal-izolator przez obecność nanoklasterów MnAs . Z drugiej strony obserwowałem dwa rzędy wielkość mniejsze wartości n dla próbki ZnSnAs_2 niż w próbkach nanokompozytowych $\text{ZnSnAs}_2+\text{MnAs}$. Jest to istotna właściwość wskazująca na fakt, iż podczas wytwarzania stopu nano-kompozytowego tworzona jest duża liczba defektów strukturalnych, które są elektrycznie aktywne.

W oparciu o wyniki pomiarów efektu Halla wyznaczyłem również zależności temperaturowe ruchliwości nośników zebrane w pracy [H5]. Ruchliwość μ ma wartości o rząd wielkości wyższe dla próbki ZnSnAs_2 niż te obserwowane w próbkach $\text{ZnSnAs}_2+\text{MnAs}$. Jest to spowodowane niższą jakością kryształów zawierających klasterzy MnAs . Ponadto badania wykazały, iż zależność $\mu(T)$ dla próbki ZnSnAs_2 ma inny charakter niż te obserwowane w próbkach $\text{ZnSnAs}_2+\text{MnAs}$. Dla kryształu ZnSnAs_2 obserwowałem malejącą zależność $\mu(T)$ dla T od 4.5 K do 75 K, a następnie rosnące $\mu(T)$ dla T od 75 K do 300 K. Obserwowana zależność $\mu(T)$ jest trudna do wyjaśnienia biorąc pod uwagę klasyczne mechanizmy rozpraszania nośników w półprzewodnikach przy założeniu jednego rodzaju nośników (dziur) w materiale. Jest zatem bardzo prawdopodobne, podobnie jak wykazano w literaturze dla warstw ZnSnAs_2 , iż obserwowane zależności $\mu(T)$ i $n(T)$ są wynikiem dwóch kanałów przewodnictwa tj. dziur w paśmie walencyjnym oraz w paśmie akceptorowym [58]. Interpretacja danych transportowych w próbkach $\text{ZnSnAs}_2+\text{MnAs}$ jest jeszcze bardziej skomplikowana niż w przypadku czystego związku ZnSnAs_2 , co sugeruje istnienie dodatkowego kanału przewodzenia lub dodatkowego rodzaju nośników, związanego z MnAs i posiadającego koncentracje i ruchliwości, które różnią się znacznie od tych w czystym związku ZnSnAs_2 . Zatem różnice między danymi transportowymi obserwowanymi dla próbki bez MnAs i próbkami nanokompozytowymi powinny być kierowane przypuszczalnie do wkładu dodatkowego rodzaju nośników związanych z klastrami MnAs .

Skomplikowany charakter transportu elektronowego obecnego w kryształach $\text{ZnSnAs}_2+\text{MnAs}$ wymagał dalszych badań w zakresie silnych pól magnetycznych (patrz Rys. 10). Otrzymane krzywe magnetooporu wskazują, że istnieją co najmniej trzy mechanizmy zaangażowane w zależności $\rho_{xx}(B)$ w badanych kryształach $\text{ZnSnAs}_2+\text{MnAs}$. Krzywe $\rho_{xx}(B)$ obserwowane dla czystej próbki ZnSnAs_2 pokazują duże (około 30% w $B = 13$ T) wartości dodatniego liniowego magnetooporu w $T < 4.3$ K a następnie klasycznego dodatniego magnetooporu w $T > 4.3$ K. Niskotemperaturowy liniowy dodatni magnetoopór jest najprawdopodobniej związany z dużymi wahaniami przestrzennymi przewodności materiału, ze względu na polikrystaliczną strukturę próbek. Obecność granic ziaren, w których

przewodność jest lokalnie zaburzona względem objętości kryształu może wywołać dodatni liniowy magnetoopór półprzewodników obserwowany np. w InSb [59]. Powyżej 4.3 K (aż do 300 K) magnetoopór pokazuje zależność kwadratową od pola magnetycznego i wynika z klasycznego mechanizmu związanego z orbitalnym ruchem nośników ładunku w polu magnetycznym.

Bardziej złożone zachowanie magnetooporu obserwowałem w próbkach nanokompozytowych $\text{ZnSnAs}_2+\text{MnAs}$.

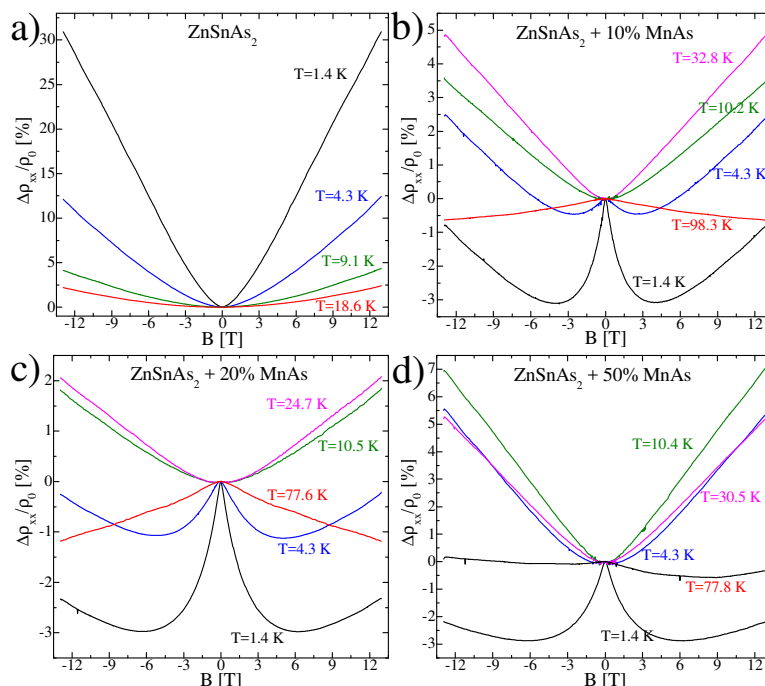
Obserwowałem trzy efekty w $T < 50$ K: (i) ujemny magnetoopór w $T < 10$ K, (ii)

dodatni magnetoopór w temperaturze od 10 K do około 50 K oraz (iii) ujemny magnetoopór obserwowany ponownie dla $T > 50$ K. Ujemny magnetoopór obserwowany w $T < 10$ K może być związany ze zjawiskiem słabej lokalizacji, ponieważ zanika w niskich temperaturach i nie jest widoczny w silnych polach magnetycznych. W temperaturach od $T = 10$ K do około 50 K obserwowałem dodatni liniowy magnetoopór niewykazujący nasycenia. Przyczyna fizyczna tego efektu jest prawdopodobnie taka sama jak dla czystej próbki ZnSnAs_2 i jest związana z mikroskopowymi wahaniami przewodności dzięki obecności granic polikrystalicznych ziaren w materiale. Powyżej 50 K aż do temperatury pokojowej obserwowałem jedynie niewielki ujemny magnetoopór. Pochodzenie tego efektu może być związane z obecnością klasterów MnAs w próbkach $\text{ZnSnAs}_2+\text{MnAs}$. Efekt jest niewielki ze względu na niską ruchliwość nośników w tych próbkach. *Złożona natura efektów magnetooporowych* pozwala postawić tezę, iż właściwości elektryczne nanokompozytów $\text{ZnSnAs}_2+\text{MnAs}$ mogą być kontrolowane w szerokim zakresie wartości, co przyczynia się do pozytywnej weryfikacji tezy T6. Wykonane przeze mnie w pracy [H5] badania nanokompozytów $\text{ZnSnAs}_2+\text{MnAs}$ stanowiły istotny krok umożliwiający zrozumienie właściwości strukturalnych, magnetycznych oraz elektrycznych układów nanokompozytowych wykazujących nieporządek oraz zjawisko samoorganizacji.

c.2.2.c. Wysokotemperaturowy ferromagnetyzm kompozytów $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnSb}_2+\text{MnSb}$

Kolejnym krokiem i zadaniem, które sobie postawiłem na drodze do weryfikacji tez T5 oraz T6 było zbadanie właściwości strukturalnych, magnetycznych oraz elektrycznych kompozytów II-IV-V₂-MnSb. Motywacją do podjęcia badań materiałów zawierających inny typ klasterów niż MnAs była przede wszystkim konieczność zbadania tego, czy również dla innych typów wytrąceń będą obserwowane tak spektakularne efekty magnetotransportowe jak miało to miejsce w przypadku kompozytów z MnAs. W tym celu współpracownicy z Rosji wykonali dla nas syntezę szeregu kryształów $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnSb}_2$ o zróżnicowanej zawartości Mn.

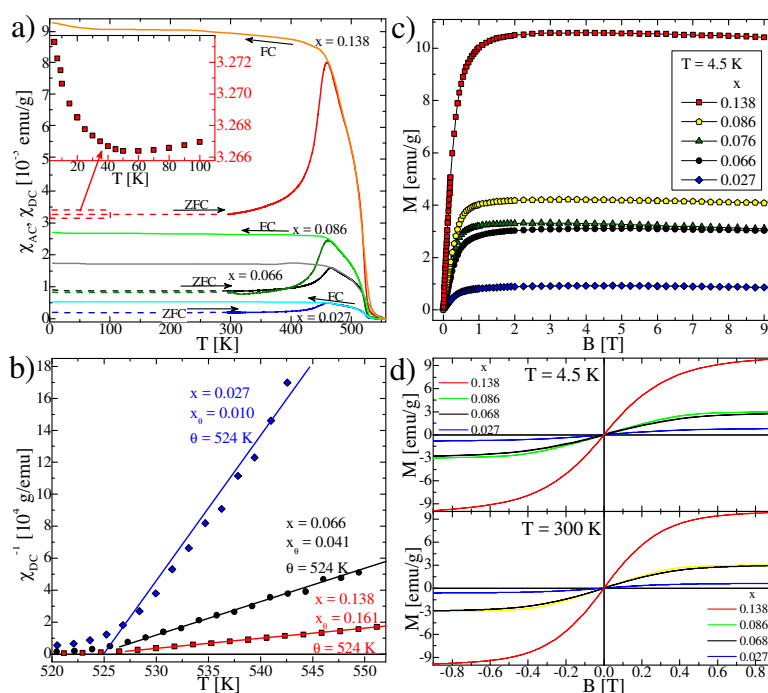
Jako pierwszy element programu badań kryształów wykonałem pomiary średniego składu chemicznego metodą EDXRF. Analiza otrzymanych widm EDXRF wykazała, że badane



Rys. 10. Wybrane krzywe magnetooporu otrzymane dla kryształów $\text{ZnSnAs}_2-\text{MnAs}$ o różnym składzie chemicznym.

próbki mają średnią zawartość Mn, x , zmieniającą się w zakresie od 0.027 do 0.138 oraz prawidłową stechiometrię stopu $Zn_{1-x}Mn_xSnSb_2$ równą $1-x:x:1:2$. We współpracy z dr E. Dynowską z IF PAN wykonaliśmy badania metodą HRXRD celem analizy fazowej otrzymanych kryształów. Analiza fazowa wykazała, że próbki nie są jednorodne. Oprócz głównej fazy chalkopirytu $ZnSnSb_2$ zidentyfikowano obecność heksagonalnej fazy MnSb, romboedrycznej fazy SnSb i rombowej fazy ZnSb we wszystkich badanych próbkach. Jest to związane z ograniczeniami zakresu temperatur, w których kryształy $ZnSnSb_2$ mogą być syntezowane. Obecność klastrów MnSb w tym materiale wymaga kontynuacji badań właściwości magnetycznych oraz elektrycznych celem weryfikacji tez T5 i T6. Przeprowadziliśmy serię pomiarów AFM-MFM. Otrzymane wyniki wskazały na obecność silnego ferromagnetycznego sygnału pochodzącego od klastrów MnSb. Badania AFM-MFM pozwoliły określić, iż badane próbki mają wytrącenia MnSb o podobnym rozkładzie wielkości i średnicy zawierającej się w przedziale od 10 μm do 20 μm . Tak scharakteryzowany pod względem strukturalnym materiał kompozytowy jest ciekawym przedmiotem badań właściwości magnetycznych ze względu na wysoko-temperaturowy ferromagnetyzm, który powinien towarzyszyć obecności klastrów MnSb w $ZnSnSb_2$.

Badania tezy T5 wymagały przeprowadzenia szczegółowych badań właściwości magnetycznych kryształów $Zn_{1-x}Mn_xSnSb_2+MnAs$. Badania właściwości magnetycznych przeprowadziłem w większości osobiście za pomocą kilku metod magnetometrycznych, do których miałem bezpośredni dostęp. Wyniki ww. badań opublikowałem w pracy [H6] zaś wybrane wyniki badań zestawilem na Rys. 11. Otrzymane wyniki wskazały, iż wszystkie próbki charakteryzują się obecnością uporządkowania magnetycznego. W niskich temperaturach obserwowałem wkład paramagnetyczny do podatności magnetycznej pochodzący od obecności izolowanych jonów Mn jednorodnie rozpuszczonych w sieci półprzewodnika $ZnSnSb_2$. Obecność tego wkładu oznacza, iż metoda syntezy umożliwiła jednorodne rozpuszczanie jonów Mn w sieci półprzewodnika, ale jednocześnie wkład ten jest na tyle mały, że zdecydowana większość jonów magnetycznych w materiale pozostaje w klastrach MnSb. Wyniki badań zależności $Re(\chi_{ac})(T)$ musiały zostać uzupełnione o pomiary namagnesowania $M(B)$ dla $B < 10$ mT celem identyfikacji uporządkowania magnetycznego obecnego w kryształach za pomocą magnetometrów SQUID oraz VSM w zakresie temperatur od 320 K do 600 K. Wyniki badań namagnesowania posłużyły mi do wyznaczenia



Rys. 11. Wyniki badań magnetometrycznych kryształów $Zn_{1-x}Mn_xSnSb_2+MnSb$ o różnym składzie chemicznym składające się na: (a) zależności temperaturowe podatności magnetycznej mierzonej w warunkach chłodzenia próbki w obecności pola magnetycznego $B = 2$ mT oraz dla pola równego $B = 0$ mT, (b) odwrotność podatności magnetycznej w funkcji temperatury, (c) krzywe namagnesowania zmierzone w $T = 4.5$ K oraz (d) pętle histerezy namagnesowania otrzymane w $T = 4.5$ K oraz $T = 300$ K.

Tabela 3. Parametry otrzymane w wyniku analizy danych magnetometrycznych dla kryształów $Zn_{1-x}Mn_xSnSb_2+MnSb$ o różnym składzie chemicznym x .

| x | T_C [K] | T_{CG} [K] | θ [K] | C (10^{-4}) [emu·K·g $^{-1}$] | x_θ | M_S [emu/g] | x_m |
|-------|-----------|--------------|--------------|--------------------------------------|-------------|---------------|-------------|
| 0.027 | 522±1 | 462±1 | 526±1 | 1.0±0.1 | 0.010±0.002 | 0.86±0.04 | 0.013±0.001 |
| 0.066 | 522±1 | 466±1 | 524±1 | 4.2±0.3 | 0.041±0.004 | 2.9±0.2 | 0.045±0.005 |
| 0.076 | 522±1 | 464±1 | 525±1 | 4.5±0.3 | 0.044±0.004 | 3.0±0.2 | 0.046±0.005 |
| 0.086 | 521±1 | 463±1 | 525±1 | 4.8±0.4 | 0.048±0.005 | 4.1±0.3 | 0.062±0.006 |
| 0.138 | 521±1 | 459±1 | 524±1 | 16±1 | 0.161±0.016 | 10.4±0.6 | 0.159±0.016 |

stało-polowej podatności magnetycznej, χ_{DC} , dla każdej badanej temperatury. (patrz Rys. 11a). Przeprowadzone badania wykazały w wysokich temperaturach około 540 K obecność przejścia magnetycznego w układzie. Krzywe ZFC i FC $\chi_{DC}(T)$ dla wszystkich badanych próbek mają podobny kształt w temperaturach wyższych niż 500 K. W związku z powyższym prawdopodobnie obserwuję przejście paramagnetyk-ferromagnetyk w temperaturze około 520 K. Krzywe ZFC i FC $\chi_{DC}(T)$ dla wszystkich badanych kryształów mają podobny kształt. Wyznaczone temperatury Curie dla tego przejścia (patrz Tabela 3) są podobne dla wszystkich badanych próbek, co sugeruje, że przejście to jest związane z obecnością klasterów MnSb [60]. Zatem prawdziwe jest stwierdzenie, że przynajmniej część klasterów MnSb obecnych w próbkach wykazuje właściwości ferromagnetyczne z dobrze zdefiniowanym przejściem fazowym paramagnetyk-ferromagnetyk. Dane literaturowe dla MnSb wskazują, że temperatura Curie może się wahać między 600 K dla wygrzewanych kryształów MnSb [60] a 565 K obserwowane w kryształach MnSb chłodzonych szybko po wzroście [60]. Względnie niskie wartości T_C , które wyznaczyłem dla badanych kryształów $Zn_{1-x}Mn_xSnSb_2+MnSb$ wynikają z faktu, iż obecne w nich wytrącenia MnSb mają niewielkie rozmiary oraz mają związek z warunkami technologicznymi syntezy kryształów.

Drugi efekt magnetyczny wskazujący na zmianę stanu magnetycznego badanych przeze mnie próbek wystąpił w zakresie temperatur pomiędzy 455 i 465 K. Efekt ten widoczny jest jako maksimum krzywych ZFC $\chi_{DC}(T)$. Poniżej $T \approx 460$ K zaobserwowałem rozwidlenie między krzywymi ZFC i FC $\chi_{DC}(T)$ dla wszystkich badanych próbek. Powyższe dwie cechy wskazują na to, że oprócz uporządkowania ferromagnetycznego, część klasterów MnSb obecnych w badanych próbkach może wykazywać zachowanie typu szkła-klasterowego związanego z losowym rozkładem orientacji klasterów, które są sprzężane magnetycznie przy udziale krótko-zasięgowych oddziaływań dipolowych i/lub daleko-zasięgowych oddziaływań RKKY. W przypadku przejścia do stanu typu szkła klasterowego krzywe ZFC $\chi_{DC}(T)$ powinny dążyć do 0 emu·g $^{-1}$ dla $T \rightarrow 0$ K, podczas gdy w przypadku badanych przeze mnie próbek zależność $\chi_{DC}(T)$ nie dąży do zera w niskich temperaturach. Może to być spowodowane obecnością izolowanych ferromagnetycznych klasterów MnSb, które dają niemal stały niezerowy wkład do podatności magnetycznej w niskich temperaturach. Obecność ferromagnetycznych klasterów MnSb maskuje zachowanie typu szkła-klasterowego dla regionów zawierających sprzężone klasterki MnSb. Innym wytłumaczeniem obserwowanych efektów jest to, że zależność krzywej ZFC-FC od temperatury wraz z maksimum krzywej ZFC $\chi_{DC}(T)$ w pobliżu temperatury przejścia magnetycznego może być traktowana, jako obecność efektu Hopkinsona. Efekt ten obserwowano już w przypadku klasterów MnSb [61] i innych układów granularnych [62]. Jednak brak maksimum w zależności FC $\chi_{DC}(T)$ jest ważną wskazówką na to, że nie zaobserwowałem efektu Hopkinsona w badanych próbkach. Inna możliwa interpretacja zachowania krzywych $\chi_{DC}(T)$

może być związana z obecnością ferrimagnetyzmu klasterów MnSb, który był obserwowany w układzie InSb-MnSb i przejawia się jako podobne maksimum zależności $\chi_{DC}(T)$ [63, 64]. Dla układów typu szkła-klasterowego wykazujących sfrustrowany podstawowy stan magnetyczny krzywe FC $\chi_{DC}(T)$ powinny wykazywać maksimum w pobliżu temperatury przejścia magnetycznego, natomiast krzywe FC $\chi_{DC}(T)$ nie wykazują maksimum. Ponadto zależności ZFC $\chi_{DC}(T)$ nie wykazują żadnych fluktuacji termicznych, które powinny być obserwowane w układzie superparamagnetycznym. Jest więc bardzo prawdopodobne, że obserwuję stan szkła-klasterowego w kryształach $Zn_{1-x}Mn_xSnSb_2+MnSb$. Temperaturę przejścia do stanu szkła klasterowego T_{CG} wyznaczyłem dla każdej z badanych próbek jako punkt przegięcia krzywych ZFC $\chi_{DC}(T)$ (patrz Tabela 3). Temperatura, T_{CG} , (podobnie jak temperatura Curie, T_C) nie zależy od składu chemicznego kryształów wskazując na fakt, iż właściwości strukturalne klasterów MnSb obecnych w sieci krystalicznej $Zn_{1-x}Mn_xSnSb_2+MnSb$ są podobne dla wszystkich badanych kryształów. Obecność dwóch typów uporządkowania magnetycznego klasterów MnSb jest wynikiem wnoszącym ciekawy przyczynek do weryfikacji tezy T5.

Obecność dwóch różnych stanów magnetycznych klasterów MnSb jest znana dla układu InSb-MnSb, w którym klasterzy MnSb mają postać krystalograficznie zorientowanych słupków [65]. Duża anizotropia magnetyczna słupków MnSb jest odpowiedzialna za zmianę w kształcie krzywych $\chi_{DC}(T)$, podczas gdy namagnesowanie jest mierzone wzdłuż lub w poprzek preferowanego kierunku ustawienia słupków MnSb. Dużą anizotropię magnetyczną obserwowano również w epitaksjalnych warstwach GaAs-MnSb [66]. Jest więc oczywiste, że znaczna anizotropia magnetyczna obecna w klasterach MnSb znajdujących się w badanych przez mnie kryształach $Zn_{1-x}Mn_xSnSb_2+MnSb$ jest odpowiedzialna za *pojawienie się stanów ferromagnetycznego lub szkła klasterowego*.

Kolejnym elementem badań magnetometrycznych kryształów $Zn_{1-x}Mn_xSnSb_2+MnSb$ celem weryfikacji tezy T5 jest analiza zależności $\chi_{DC}(T)$ w obszarze wysokich temperatur od 550 K do 600 K z wykorzystaniem prawa Curie-Weissa. W rezultacie przeprowadzonej analizy danych wyznaczyłem dwa parametry: θ oraz C (patrz Tabela 3). Obliczone wartości θ spełniają warunek $\theta \approx T_C$. Wskazuje to na dominację oddziaływań ferromagnetycznych klasterów MnSb. Obliczone wartości C wykorzystałem do wyznaczenia efektywnej koncentracji jonów Mn, x_θ , w kryształach. W przypadku wszystkich kryształów oprócz $x = 0.138$ zachodzi nierówność $x_\theta < x$. Istnieją dwa wytłumaczenia tego zjawiska. Pierwsze z nich jest związane z faktem, iż w zakresie temperatur od 550 K do 600 K oraz w obszarze niskich pól magnetycznych momenty magnetyczne jonów manganu nie są swobodne i ustawione wzdłuż kierunku pola, a ich wkład do podatności magnetycznej jest częściowy. Drugim wytłumaczeniem jest to, że duża część jonów manganu w materiale może być w stanie ładunkowym różnym od stanu Mn^{2+} , w którym $J = S = 5/2$.

Przeprowadziłem badania zależności $M(B)$ kryształów $Zn_{1-x}Mn_xSnSb_2+MnSb$ dla $T < 400$ K (patrz Rys. 11c i 11d). Obserwowane krzywe $M(B)$ mają podobny kształt jak dla $T = 4.5$ K w przypadku wszystkich próbek. Obserwuję kształt Brillouina krzywych $M(B)$ z nasyceniem namagnesowania dla $B > 2$ T. Pozwoliło mi to wyznaczyć wartość namagnesowania nasycenia M_S dla każdego kryształu a następnie wartość efektywnej zawartości Mn, x_m , w próbkach. Uzyskane wartości x_m zebrane w Tabeli 3 pokazują, że $x_m \approx x_\theta$ w granicach błędów wyznaczenia obu wartości. Jest to istotny wynik, który potwierdza fakt, iż analiza krzywych $\chi_{DC}(T)$ oparta na prawie Curie-Weissa dała wiarygodne wyniki. To także dowód na to, że wnioski wyciągnięte z otrzymanych wartości x_θ są prawidłowe. Wykonałem również pomiary zależności $M(B)$ celem obserwacji obecności pętli histerezy

w temperaturach poniżej T_C . Pole koercji, B_C , i namagnesowanie remanencji, M_R , mają bardzo niskie wartości dla wszystkich badanych próbek. Jest to związane z zachowaniem typu szkła-klasterowego badanych próbek. Zarówno kształt jak i parametry charakteryzujące histerezy namagnesowania nie wykazują znaczących zmian wraz ze wzrostem temperatury do $T \approx T_C$, gdzie pętla histerezy znika. Jest to związane z istnieniem w układzie silnych oddziaływań magnetycznych jonów magnetycznych klasterów MnSb. Tym samym w pracy [H6] uzyskałem ostatnie wyniki naukowe konieczne do szczegółowej weryfikacji tezy T5.

Obecność uporządkowania magnetycznego typu szkła klasterowego oraz ferromagnetyzmu w wysokich temperaturach obserwowana w kryształach $Zn_{1-x}Mn_xSnSb_2+MnSb$ jest bardzo interesująca dzięki możliwości obserwacji korelacji między właściwościami klasterów a właściwościami elektrycznymi próbek w świetle weryfikacji tezy T6.

Badania właściwości elektrycznych kryształów $Zn_{1-x}Mn_xSnSb_2+MnSb$ rozpocząłem od pomiarów zależności $\rho_{xx}(T)$ dla $B = 0$ T. Krzywe $\rho_{xx}(T)$ otrzymane dla wszystkich badanych próbek wykazują zachowanie metaliczne w temperaturach wyższych niż 50 K, w zakresie temperatur od 10 K do około 50 K oporność jest malejącą funkcją temperatury tj. obserwuję przejście metal-izolator. Z kolei w temperaturach poniżej 10 K obserwowałem szybkie malenie $\rho_{xx}(T)$ wraz z obniżaniem T . Obserwowałem zatem złożony kształt zależności $\rho_{xx}(T)$, którego analiza wymaga szerszych badań z wykorzystaniem efektu Halla. Wykonane pomiary zależności $\rho_{xy}(B)|_{T=const.}$ wskazały, iż efekt Halla jest liniowy w funkcji pola magnetycznego w całym badanym zakresie temperatur (nie obserwowałem anomalnego efektu Halla w tym materiale). Umożliwiło mi to proste i precyzyjne określenie zależności $n(T)$ i $\mu(T)$ dla wszystkich kryształów badanych w pracy [H6]. Wszystkie kryształy $Zn_{1-x}Mn_xSnSb_2+MnSb$ są półprzewodnikami typu p. We wszystkich badanych próbkach obserwowałem dużą koncentrację nośników o wartościach od $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ dla próbki z $x = 0.138$ aż do około $1.3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ dla próbki z $x = 0.027$. Tak wysokie koncentracje dziur w półprzewodnikach są zwykle związane z dużą koncentracją defektów w materiale i były przeze mnie obserwowane w próbkach $ZnSnAs_2+MnAs$ w pracy [H5]. Obserwowałem dwa różne zachowania zależności $n(T)$ tj. rosnące $n(T)$ dla próbek z $x \leq 0.066$ i malejące $n(T)$ dla próbek z $x > 0.066$. Nie oznacza to, że w próbkach z $x \leq 0.066$ zaobserwowaliśmy aktywowane termicznie przewodnictwo, ponieważ: (i) wielkość zmian obserwowanych dla zależności $n(T)$ jest niewielka oraz (ii) obserwowałem metaliczne zachowanie zależności $\rho_{xx}(T)$ dla $T > 50$ K. Wszystkie badane próbki są zatem półprzewodnikami zdegenerowanymi oraz leżą po metalicznej stronie przejścia metal-izolator.

Wyzaczyłem zależności $\mu(T)$, która nie przekracza $35 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$ uzyskane dla próbki z $x = 0.138$. Ruchliwość nośników, μ , jest odwrotnie proporcjonalna do koncentracji, n . Oznacza to, że defekty odpowiedzialne za wysokie wartości n w badanych próbkach są również efektywnym ośrodkiem rozpraszającym elektrony. Zależności $\mu(T)$ dla próbek $Zn_{1-x}Mn_xSnSb_2+MnSb$ z $x \leq 0.066$ ma inny charakter niż te obserwowane w próbkach z $x > 0.066$. W przypadku próbek z małą zawartością Mn $x \leq 0.066$ zależności $\mu(T)$ rosną wraz z temperaturą dla T od 4.5 K do 75 K, osiągają maksimum w $T \approx 75$ K, a następnie maleją w temperaturach od 75 K do 300 K. Rosnącą zależność $\mu(T)$ obserwowałem wcześniej dla kryształów $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$ w pracy [H1] oraz [H3] oraz dla kryształów $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ w pracy [H2]. Taki kształt krzywych $\mu(T)$ jest typową cechą obserwowaną dla rozpraszania na naładowanych elektrycznie defektach będących głównym mechanizmem rozpraszania nośników ładunku w materiale. Malejąca zależność $\mu(T)$ obserwowana dla T od 75 K do 350 K jest charakterystyczną cechą rozpraszania na fononach. Przeciwnie, dla próbek o zawartości Mn $x > 0.066$ obserwowałem rosnące $\mu(T)$ w całym badanym zakresie temperatur,

zachowanie trudne do wyjaśnienia za pomocą klasycznych mechanizmów rozpraszania w półprzewodnikach, jeśli tylko jeden rodzaj nośników (dziur) jest brany pod uwagę. Wyjaśnienie obserwowanych efektów przyjąłem, jako podobne do tego pokazanego w literaturze dla warstw ZnSnAs_2 , w których obserwowane zależności $\mu(T)$ i $n(T)$ mogą być zadowalająco wyjaśnione za pomocą dwóch mechanizmów przewodzenia tj. przewodnictwo pasmowe oraz przewodnictwo w poziomie akceptorowym [58]. Biorąc pod uwagę nasze wyniki z pracy [H6] przyjąłem, że w próbkach $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnSb}_2+\text{MnSb}$ z $x > 0.066$ istnieje dodatkowy kanał przewodzenia lub dodatkowy rodzaj nośników, związane z wytrąceniami MnSb , o koncentracji i ruchliwości, które różnią się znacznie od parametrów charakterystycznych dla matrycy półprzewodnikowej.

Ostatnim elementem badań właściwości elektrycznych kryształów $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnSb}_2+\text{MnSb}$ były badania magnetooporu w zakresie silnych pól magnetycznych. W temperaturach od $T = 10$ K do 300 K magnetoopór wszystkich badanych próbek $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnSb}_2+\text{MnSb}$ wykazywał tylko niewielką dodatnią składową związaną z orbitalnym ruchem nośników ładunku w polu magnetycznym. W temperaturach niższych niż 10 K oraz dla niskich wartości pola magnetycznego $|B| < 0.1$ T zaobserwowałem bardzo dużą zmianę zależności $\rho_{xx}(B)$. Przy wyższych wartościach pola magnetycznego $|B| > 0.1$ T nachylenie krzywych magnetooporu jest znacznie mniejsze i jest obserwowany tylko dodatni klasyczny magnetoopór. Maksymalna wartość dodatniego magnetooporu jest bliska 460% w przypadku próbki z $x = 0.027$ w $T = 1.4$ K. Widoczna jest ponadto zależność wielkości obserwowanego magnetooporu od średniego składu chemicznego x . Amplituda ujemnego magnetooporu zmniejsza się wraz z rosnącą temperaturą i w $T \approx 10$ K efekt zanika.

Podjąłem próby analizy i interpretacji obserwowanego w niskich temperaturach magnetooporu. Istnieje szereg możliwych wyjaśnień tego efektu. W układach z silnym oddziaływaniem spin-orbita występuje efekt zmniejszenia prawdopodobieństwa wstecznego rozpraszania poniżej jego wartości klasycznej. Zjawisko to zwane jest słabą anty-lokalizacją (WAL¹²) [67]. Związek chemiczny ZnSnSb_2 charakteryzuje się silnym sprzężeniem spinowo-orbitalnym z energią około 0.87 eV [68,69] dla przerwy energetycznej zmieniającej się od 0.7 eV w temperaturze $T = 300$ K do 0.4 eV w $T = 77$ K [70,71]. Magnetoopór obserwowany w badanych próbkach w $T < 10$ K może pochodzić od zjawiska WAL i jest opisany teorią Hikami-Larkin-Nagaoka [72]. Podjąłem analizę doświadczalnych krzywych magnetooporu uzyskanych w $T < 10$ K do teorii WAL [72]. Przeprowadzona analiza wykazała, że zjawisko WAL nie opisuje dobrze wyników doświadczalnych ze względu na konieczność użycia parametrów dopasowania z wartościami, które nie mają fizycznego uzasadnienia. Poszukiwałem zatem innego możliwego wytłumaczenia obserwowanego silnego magnetooporu. Ostatecznie zinterpretowałem obserwowany magnetoopór, jako zjawisko niszczenia nadprzewodnictwa przez pole magnetyczne. Taka interpretacja wyjaśnia magnetoopór tego kompozytu. Etap ten dodaje kolejny element do weryfikacji tezy T6.

c.2.2.d. Kontrola właściwości elektrycznych kryształów $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeAs}_2$

Ciekawe wyniki badań właściwości elektrycznych m.in. zmiany typu przewodnictwa kryształów oraz fascynujące efekty magnetooporowe, które zaobserwowałem w przypadku kryształów $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{GeAs}_2$ w pracy [H4] pociągnęły za sobą szereg pytań odnośnie tego, które z obserwowanych efektów są związane z obecnością klasterów MnAs , które zaś są związane z dodawaniem do kryształów Cd. Motywacja zawarta w tezie T4 spowodowała moje zainteresowanie próbkami nie zawierającymi domieszek magnetycznych tj. kryształami

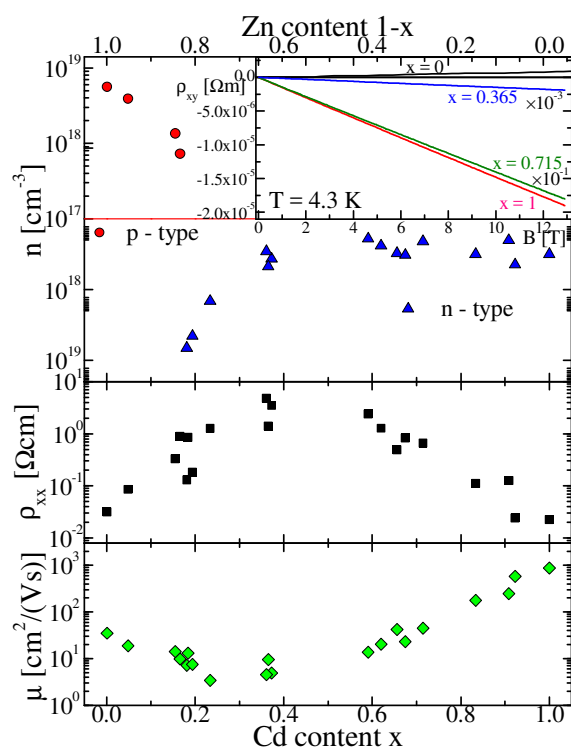
¹² z j. ang.: *weak anti-localization*

$Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ o zawartości Cd, x , zmieniającej się od 0 do 1. Otrzymałem dwie serie kryształów, w każdej z serii skład chemiczny kryształów powinien zmieniać się co $\Delta x \approx 0.1$. Umożliwiło mi to: (i) przeprowadzenie systematycznych badań właściwości strukturalnych oraz elektrycznych szeregu kryształów o różnym składzie chemicznym oraz (ii) sprawdzenie powtarzalności otrzymanych wyników dla kryształów z dwóch serii. Wyniki badań, które otrzymałem dla ww. próbek zostały opublikowane przeze mnie w pracy [H7] oraz zakończyły weryfikację tezy T4.

Badania dyfrakcyjne techniką HRXRD oraz analiza metodą Rietvelda pozwoliła wskazać, że dla kryształów $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ z $x = 0$ oraz $x = 1$ obserwujemy pojedynczą fazę chalkopirytu. Dla pośrednich składów chemicznych obserwujemy dwie tetragonalne fazy chalkopirytu z wartościami parametrów sieci krystalicznej zawierającymi się pomiędzy wartościami obserwowanymi dla kryształów jednofazowych. Oba zestawy parametrów sieci otrzymanych dla obu faz wykazują prawie liniowy wzrost wraz ze średnią zawartością Cd, x , co sugeruje, iż spełniona jest do pewnego stopnia reguła Vegarda dla obu obserwowanych faz. Wartości współczynników nachylenia dla wszystkich zależności parametrów sieciowych od x są mniejsze niż moglibyśmy się spodziewać w oparciu o dane literaturowe dla układu $ZnGeAs_2$ - $CdGeAs_2$. Jest to dowód na to, że wraz ze wzrostem zawartości Cd, x , w próbkach zawartość Cd w każdej fazie również rośnie. Ponadto udział procentowy każdej z dwóch faz obserwowanych w próbkach $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ jest monotoniczną funkcją ilości Cd w stopie.

Ostatnim etapem badań właściwości strukturalnych kryształów $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ było przeprowadzenie szczegółowych badań mikroskopowych celem zobrazowania obu obecnych w kryształach faz, określenia ich mikroskopowych składów chemicznych oraz analizy stechiometrii obu faz. Badania mikroskopowe zostały wykonane za pomocą mikroskopu SEM przez moich współpracowników mgr A. Reszkę oraz prof. B. J. Kowalskiego w IF PAN. Wyniki SEM wskazują w zgodności z danymi HRXRD, że w kryształach $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ mamy do czynienia z dwiema fazami o różnej zawartości Cd w większości badanych próbek za wyjątkiem tych z $x = 0$ i $x = 1$, gdzie tylko jedna faza jest obecna. Mapy SEM pokazują, że dwie wykryte fazy mają składy chemiczne bogate w atomy Zn lub Cd. Szczegółowe pomiary przeprowadzone dla wybranych punktów na powierzchni próbek wskazują, że zawartość Cd w każdej z obserwowanych dwóch faz rośnie jako funkcja średniej zawartości Cd x . Odkrycie to wyjaśnia wyniki badań HRXRD wskazujących na wzrost parametrów sieciowych dla obu faz obecnych w próbkach $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ wraz ze wzrostem x .

Badania właściwości strukturalnych kryształów $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ pozwoliły na ustalenie, iż w przypadku tych próbek mamy układ kompozytu składającego się z dwóch niemagnetycznych faz. W związku z tym bardzo ciekawym problemem stał się potencjalny wpływ jakości strukturalnej kryształów na ich właściwości elektryczne. Zagadnienie to



Rys. 12. Właściwości elektryczne kryształów $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ otrzymane w $T = 300$ K: koncentracja nośników n , oporność właściwa ρ_{xx} oraz ruchliwość nośników μ w funkcji średniej zawartości Cd w kryształach, x .

zawarte w tezie T5 zbadałem szczegółowo w pracy [H7]. Wszystkie badania oraz analizę właściwości elektrycznych kryształów $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeAs}_2$ przeprowadziłem samodzielnie.

Bardzo istotnym zagadnieniem wymagającym systematycznych badań jest wpływ zmiany zawartości Cd na właściwości magnetotransportowe kryształów $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeAs}_2$. Celem zbadania tego zagadnienia wykonałem serię pomiarów magnetotransportowych (patrz Rys. 12). Obserwowane wartości ρ_{xx} wskazują na to, że oporność kryształów $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeAs}_2$ zmienia się o trzy rzędy wielkości wraz z x . Najniższe wartości oporności są obserwowane dla próbek z $x = 0$ oraz $x = 1$ a zatem w związkach potrójnych. Jest bardzo prawdopodobne, że obecność dwóch faz obecnych w próbkach z $0 < x < 1$ i rozpraszanie nośników na granicach międzyfazowych jest odpowiedzialne za obniżenie przewodności próbek. Ta interpretacja jest uzasadniona tym, że zależność $\rho_{xx}(x)$ jest rosnącą funkcją x do około 0.2, gdzie opór osiąga wartość maksymalną. Dla x od 0.2 do około 0.6 oporność nie zmienia się znacząco. Z kolei dla $x > 0.6$ oporność jest malejącą funkcją x , osiągając minimalną wartość dla $x = 1$. Zależności przewodności właściwej $\sigma_{xx}(T)$ otrzymane przeze mnie dla wszystkich kryształów $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeAs}_2$ są typowe dla aktywowanego termicznie transportu nośników. Przeprowadziłem analizę zależności $\sigma_{xx}(T)$ w oparciu teorię wzbudzeń termicznych w półprzewodnikach, dzięki czemu mogłem wyznaczyć energię aktywacji przewodnictwa E_a . Uzyskane wartości E_a wynoszą około 20-30 meV dla wszystkich badanych próbek. Struktury pasmowe obu związków tj. CdGeAs_2 i ZnGeAs_2 są podobne. Oba związki mają prostą przerwę energetyczną w punkcie Γ strefy Brillouina z energią pasma zabronionego, E_g , równą 0.53 eV dla CdGeAs_2 [73] i 1.15 eV dla ZnGeAs_2 [74]. Duża różnica między E_g dla CdGeAs_2 oraz ZnGeAs_2 a wyznaczoną przeze mnie wartością E_a wskazuje, że najprawdopodobniej aktywacja termiczna nośników ładunku występuje między pasmem defektowym a pasmem przewodnictwa bądź walencyjnym w zależności od typu nośników w materiale.

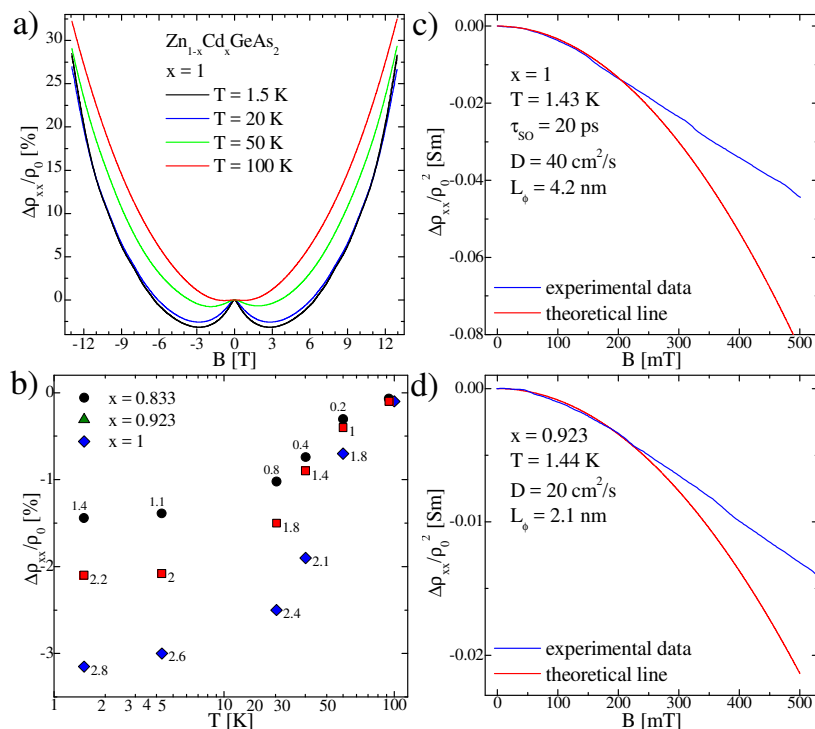
Kolejnym etapem badań właściwości elektrycznych kryształów $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeAs}_2$ były pomiary efektu Halla. Zależności $\rho_{xy}(B)|_{T=\text{const.}}$ były liniowe (patrz wstawka do Rys. 12) co oznacza brak transportu dwu-nośnikowego w tym materiale. Umożliwiło mi to precyzyjne obliczenie zależności $n(T)$ i $\mu(T)$ dla wszystkich kryształów badanych w pracy [H7]. Próbki z $x \leq 0.18$ mają przewodnictwo typu p z $n \approx 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dla $x = 0$. Zależność $n(x)$ wykazuje spadek z x do wartości $n \approx 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dla $x = 0.166$, a następnie obserwuję zmianę typu przewodnictwa do typu n dla $x = 0.181$. Dla $x > 0.18$ wszystkie próbki wykazują przewodnictwo typu n w całym badanym zakresie składów chemicznych i temperatur. Zależności $n(T)$ pokazują stosunkowo niewielkie zmiany n w funkcji temperatury. Wskazuje to jednoznacznie, iż transport nośników w układzie $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{GeAs}_2$ jest zdominowany przez procesy wzbudzeń nośników z poziomów defektowych. *Gwałtowna zmiana typu przewodnictwa jest związana z utworzeniem dużej populacji defektów dla próbek z $x \approx 0.2$.*

W oparciu o dane magnetotransportowe wyznaczyłem zależności temperaturowe ruchliwości, μ . Zależność $\mu(x)$ dla $T = 300 \text{ K}$ (patrz Rys. 12) pokazuje spadek dla $x \leq 0.233$. Wartość $\mu(x = 0)$ jest podobna do wartości dla kryształów $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ badanych w pracach [H1] oraz [H3]. Malejąca zależność $\mu(x)$ jest najprawdopodobniej związana z rosnącym wpływem granic ziaren w polikryształach na przewodnictwo. Dla $x > 0.233$ obserwuję wzrost zależności $\mu(x)$ do wartości maksymalnej dla $x = 1$. Stosunkowo duża ruchliwość obserwowana dla próbki z $x = 1$ jest wyższa aniżeli wartości podawane dla $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ w pracy [H2] oraz znacznie wyższa niż wartości obserwowane w kompozytach $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Mn}_y\text{GeAs}_2$ z $y \approx 0.85$ w pracy [H4]. Zależność $\mu(x)$ może być zrozumiana w odniesieniu do różnic w masie efektywnej nośników dla dziur w ZnGeAs_2 i elektronów w CdGeAs_2 . Masa efektywna dziur przewodnictwa w ZnGeAs_2 ma wartości od

0.21 m_e do 0.29 m_e [46]. Masa efektywna elektronów przewodnictwa w CdGeAs₂ wynosi 0.027 m_e [75]. Możliwe jest zatem, że obserwowana zależność $\mu(x)$ w krysztalach Zn_{1-x}Cd_xGeAs₂ wynika właśnie z różnej frakcji faz bogatych w atomy Zn lub Cd co prowadzi do lokalnej zmiany masy efektywnej nośników a zarazem modyfikuje wypadkową ruchliwość Halla, którą badałem doświadczalnie.

Obserwowałem w pracy [H7] rosnące zależności $\mu(T)$ dla wszystkich badanych próbek. Taka zależność $\mu(T)$ jest charakterystyczna dla niejednorodnych półprzewodników, w których transport nośników jest zdominowany przez procesy rozpraszania na granicach ziaren. Jest to tzw. aktywowana temperaturowo ruchliwość nośników [76,77]. Niskie energie aktywacji obserwowane w badanych przeze mnie próbkach Zn_{1-x}Cd_xGeAs₂ są cechą charakterystyczną takiego typu transportu w materiale polikrystalicznym.

Ostatnim elementem badań właściwości elektrycznych krysztalów Zn_{1-x}Cd_xGeAs₂ były badania magnetotransportowe w zakresie silnych pól magnetycznych. W wyniku przeprowadzonych badań otrzymałem bardzo istotne wyniki magnetooporu wskazujące na obecność zjawisk lokalizacyjnych w tym materiale. Pozwoliło to mi na weryfikację tez T3 oraz T4. Wybrane wyniki magnetotransportowe zebrałem na Rys. 13. Wyniki pomiarów magnetooporu, które otrzymałem wskazują, że istnieją dwa główne mechanizmy fizyczne wpływające na zależności $\rho_{xx}(B)$ w próbkach Zn_{1-x}Cd_xGeAs₂. Obserwuję zatem niewielki dodatni klasyczny magnetoopór proporcjonalny do kwadratu pola magnetycznego. Efekt ten jest związany z orbitalnym ruchem nośników ładunku w obecności pola magnetycznego. Dla próbek z $x \geq 0.833$ obserwuję ponadto ujemny magnetoopór w temperaturach niższych niż 100 K i przy niskich wartościach pola magnetycznego $|B| < 3$ T. W nieuporządkowanych układach takich jak badane próbki Zn_{1-x}Cd_xGeAs₂ ruch elektronów jest dyfuzyjny. Elektrony w takim układzie doświadczają szeregu losowych zdarzeń rozpraszania na defektach, które to procesy rozpraszania nie są zależne od pola magnetycznego. W przeciwieństwie do tego pole magnetyczne niszczy zjawisko słabej lokalizacji (WL¹³) [78]. Ujemny magnetoopór obserwowany w badanych krysztalach Zn_{1-x}Cd_xGeAs₂ jest najprawdopodobniej związany ze zjawiskiem WL. Teorie poprawek kwantowych do przewodności w układzie



Rys. 13. Wybrane wyniki magnetotransportowe otrzymane dla krysztalów Zn_{1-x}Cd_xGeAs₂ o różnym składzie chemicznym: (a) krzywe magnetooporu otrzymane w różnych temperaturach dla próbki z $x = 1$, (b) zależności temperaturowe wielkości ujemnego wkładu do magnetooporu dla krysztalów o różnym x oraz (c-d) krzywe magnetooporu otrzymane doświadczalnie oraz wyznaczone teoretycznie dla dwóch wybranych próbek.

¹³ z j. ang.: *weak localization*

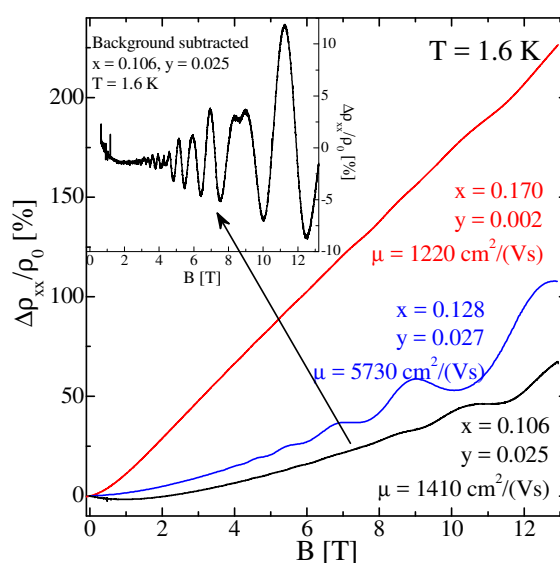
trójwymiarowym w obecności WL, w szczególności teoria proponowana przez Baxtera [79] wydaje się być najbardziej odpowiednim podejściem w celu opisanie danych magnetotransportowych kryształów $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$. Przeprowadziłem w pracy [H7] analizę zależności $\rho_{xx}(B)$ w oparciu o teorię WL [79] (patrz Rys. 13c oraz 13d). Dopasowane krzywe teoretyczne do wyników pomiarów dla próbek $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ z $x \geq 0.833$ wyznaczyłem dla parametru długości koherencji spinowej o wartości mniejszej niż 5 nm. Zatem zjawisko WL występujące w naszych próbkach ma krótki zasięg i jest silnie tłumione przez klasyczne procesy rozpraszania nośników ładunku występujących zarówno w objętości półprzewodnika jak i na granicach ziaren.

Obserwowane przeze mnie zjawiska lokalizacji nośników ładunku stanowią bardzo ważny temat badawczy. Ponadto, zbadane niemagnetyczne kryształy $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ pokazały, iż efekty magnetotransportowe obserwowane w kryształach zawierających klaster MnAs nie są związane z procesami zachodzącymi w matrycy półprzewodnikowej, są zaś silnie skorelowane z obecnością klasterów i ich właściwościami. Wnioski te stanowią zatem istotny wkład w weryfikację tezy T6.

c.2.2.e. Magnetoopór kompozytowych kryształów $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$

Ostatnim przedstawicielem rodziny półprzewodników grupy II-IV-V₂, którego właściwości elektryczne zbadałem celem weryfikacji tezy T6 były kompozytowe kryształy $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ tj. kryształy o średniej zawartości Mn $x \geq 0.076$. Przeprowadziłem szereg badań efektu Halla dla wszystkich kryształów $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$. Otrzymane wyniki oraz ich analiza dały wyniki bardzo ważne tj. także dla próbek zawierających klaster MnAs obserwowałem wysokie ruchliwości nośników. Najwyższa obserwowana przeze mnie wartość ruchliwości nośników w grupie próbek z $x \geq 0.076$ była równa $\mu = 6860 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ dla próbki z $x = 0.076$ oraz $y = 0.004$. Wartości ruchliwości nośników, obserwowane w kryształach kompozytowych badanych w pracy [H8], są najwyższe dla grupy kompozytowych półprzewodników II-IV-V₂. Osiągnęliśmy zatem znaczący postęp jeśli chodzi o poprawę właściwości elektrycznych materiałów grupy II-IV-V₂.

Dla wszystkich kryształów $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ zawierających klaster MnAs obserwowałem obecność oscylacji SDH w $T < 50 \text{ K}$ (patrz Rys. 14). *Oscylacyjny charakter krzywych $\rho_{xx}(B)$ jest widoczny na tle liniowego magnetooporu* we wszystkich badanych w pracy [H8] ferromagnetycznych próbkach z $x \geq 0.076$. Wkład do magnetooporu liniowy w funkcji pola magnetycznego w próbkach zawierających klaster MnAs został przeze mnie zinterpretowany, jako tzw. geometryczny magnetoopór związany z rozpraszaniem nośników w materiale o dwóch znacząco różniących się pod względem przewodnictwa elektrycznego fazach. Wynik ten jest o tyle doniosły, iż obserwowałem znaczne wielkości liniowego magnetooporu, które są proporcjonalne do koncentracji klasterów MnAs w stopie. Osiągnąłem zatem możliwość kontroli efektów magnetotransportowych w kompozytach $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ pozytywnie weryfikując tezę T6.



Rys. 14. Wyniki magnetotransportowe otrzymane dla kryształów $Cd_{1-x-y}Zn_xMn_ySnAs_2$ o różnym składzie chemicznym.

c.2.2.f. Podsumowanie

Przeprowadziłem szczegółowe badania właściwości strukturalnych, magnetycznych oraz elektrycznych wybranych kompozytów ferromagnetyczny metal – półprzewodnik zawierających klaster magnetyczny (prace [H4-H8]). Badania kompozytów umożliwiły mi pozytywną weryfikację trzech tez badawczych (T4-T6) i w znaczący sposób poszerzyły aktualną wiedzę na temat tej nowej grupy materiałów o następujące odkrycia:

- Wykazałem, iż możliwe jest otrzymanie szeregu materiałów grupy II-IV-V₂ z Mn w postaci kompozytów półprzewodnik - ferromagnetyczny metal: (i) Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs₂ w zakresie zawartości Cd, x , od 0 do 0.18 oraz od 0.82 do 1 oraz Mn od $y = 0.033$ do 0.109, (ii) ZnSnAs₂+MnAs o koncentracji klasterów MnAs od 10% do 47%, (iii) Zn_{1-x}Mn_xSnSb₂+MnSb o średniej zawartości Mn, x , zmieniającej się od 0.027 do 0.138 oraz (iv) Cd_{1-x-y}Mn_xZn_yGeAs₂ o średniej zawartości Mn, x , zmieniającej się od 0.076 do 0.170.
- Wykazałem, iż właściwości magnetyczne oraz elektryczne kryształów Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs₂ podlegają znacznym zmianom wraz ze zmianami koncentracji domieszki magnetycznej oraz niemagnetycznej w stopie. Obserwowałem obecność uporządkowania ferromagnetycznego wszystkich kryształów o parametrach podlegających zmianom wraz z x oraz y . Najważniejszymi wynikami jest zmiana znaku, mechanizmu fizycznego, wartości oraz zakresu temperatur, w których obserwowałem efekty magnetooporowe będące konsekwencją obecności klasterów MnAs w tych kryształach.
- Wykazałem, iż wraz ze zmianą ilości Cd w kryształach Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs₂ możliwa jest zmiana typu przewodnictwa z typu p ($n = 0.8-1.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) dla próbek z $x \approx 0.085$ do typu n ($n = 5.5-11 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) dla próbek z $x \approx 0.012$. Jest to wynikiem zmiany dominującego aktywnego elektrycznie rodzaju defektów w materiale. Wszystkie kryształy Zn_{1-x-y}Cd_xMn_yGeAs₂ charakteryzują niskie wartości ruchliwości nośników ($\mu \leq 11 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) i brak zależności $\mu(T)$ będącej skutkiem silnego zdefektowania tych kryształów.
- Odkryłem zjawisko samoorganizacji klasterów MnAs w nanokompozytach ZnSnAs₂-MnAs. Wykazałem, iż samoorganizacja klasterów MnAs umożliwia kontrolę właściwości magnetycznych oraz elektrycznych nanokompozytów ZnSnAs₂-MnAs.
- Przeprowadziłem badania wpływu obecności klasterów MnSb na właściwości kompozytów Zn_{1-x}Mn_xSnSb₂+MnSb. Odkryłem obecność różnych stanów magnetycznych klasterów MnSb w sieci półprzewodnika: (i) stanu ferromagnetycznego oraz (ii) stanu szkła klasterowego. Wykazałem, iż duża anizotropia magnetyczna klasterów MnSb, których położenie w sieci krystalicznej półprzewodnika jest losowe jest odpowiedzialna za obserwację dwóch typów porządku magnetycznego w tym materiale.
- Obserwowałem niskie efektywne zawartości Mn w kompozytach Zn_{1-x}Mn_xSnSb₂+MnSb. Efekt ten powiązałem z znacznym nieporządkiem strukturalnym materiału. Parametry charakteryzujące krzywe histerezy namagnesowania kryształów Zn_{1-x}Mn_xSnSb₂+MnSb mają bardzo niskie wartości dla wszystkich badanych próbek. Jest to związane z zachowaniem typu szkła-klasterowego badanych próbek.
- Silny nieporządek strukturalny kompozytów Zn_{1-x}Mn_xSnSb₂+MnSb prowadzi do silnego przewodnictwa typu p z koncentracjami nośników o wartościach od $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ dla $x = 0.138$ aż do $1.3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ dla $x = 0.027$. Ruchliwość nośników przewodnictwa nie przekracza $35 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.
- Wykazałem, iż właściwości elektryczne kompozytowych kryształów Zn_{1-x}Cd_xGeAs₂ z x zmieniającym się od 0 do 1 silnie zależą od składu chemicznego. Obserwowałem zmiany oporności kryształów o trzy rzędy wielkości wraz z x . Ponadto dla $x \leq 0.18$ obserwowałem przewodnictwo typu p z $n \approx 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dla $x = 0$, następnie obserwowałem zmianę typu

przewodnictwa do typu n dla $x = 0.181$. Dla $x > 0.18$ wszystkie kryształy $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ wykazują przewodnictwo typu n. Zależność $\mu(x)$ pokazuje spadek dla $x \leq 0.233$. Malejąca zależność $\mu(x)$ jest związana z rosnącym wpływem granic ziaren w polikryształach na przewodnictwo. Dla $x > 0.233$ obserwuję rosnące zależności $\mu(x)$ do wartości maksymalnej bliskiej $1000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ dla $x = 1$.

- Otrzymałem bardzo istotne wyniki magnetooporu wskazujące na obecność zjawisk lokalizacyjnych w kryształach $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ z $x \geq 0.833$ w postaci ujemnego magnetooporu dla $T < 100 \text{ K}$ i $|B| < 3 \text{ T}$. Przeprowadzona analiza danych wykazała, że słaba lokalizacja występująca w kryształach $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ ma krótki zasięg i najprawdopodobniej jest silnie hamowana przez klasyczne procesy rozpraszania nośników ładunku występujących zarówno w objętości półprzewodnika jak i na granicach ziaren.
- Odkryłem zjawisko ferromagnetyzmu kompozytowych kryształów $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ z $x \geq 0.076$. Wartości ruchliwości nośników, obserwowane w kryształach kompozytowych wynoszą maksymalnie $6800 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ i są najwyższe dla grupy kompozytowych półprzewodników II-IV-V₂. Dla wszystkich kryształów $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ zawierających klastery MnAs obserwowałem obecność oscylacji SDH w $T < 50 \text{ K}$. Wkład do magnetooporu liniowy w funkcji pola magnetycznego w kryształach zawierających klastery MnAs został przeze mnie zinterpretowany jako tzw. geometryczny magnetoopór związany z rozpraszaniem nośników w materiale o dwóch znacząco różniących się pod względem przewodnictwa elektrycznego fazach.

c.3. Wnioski

Podjąłem program badań półprzewodników II-IV-V₂ otrzymywanych w postaci materiałów jednorodnych (prace [H1-H3] oraz [H8]) oraz kompozytów półprzewodnik – ferromagnetyczny metal (prace [H4-H8]) w świetle weryfikacji sześciu tez badawczych T1-T6. Badania, które przeprowadziłem umożliwiły mi postawienie szeregu wniosków:


- Możliwe jest otrzymanie jednorodnych w objętości rozcieńczonych półprzewodników półmagnetycznych opartych na materiałach II-IV-V₂.
- W kryształach o dziurowym typie przewodnictwa możliwe jest indukowanie daleko-zasięgowych oddziaływań RKKY o znacznej wartości stałej wymiany równej $J_{pd} = (0.75 \pm 0.09) \text{ eV}$.
- We wszystkich zbadanych półprzewodnikach półmagnetycznych grupy II-IV-V₂ wykryłem obecność krótko-zasięgowych oddziaływań nadwymiany poprzez anion. Siła tych oddziaływań jak również ich wpływ na magnetyzm silnie zależy od typu półprzewodnika.
- Kryształy II-IV-V₂ zależnie od rodzaju charakteryzuje różny stopień zdefektowania. Determinuje to właściwości transportowe oraz magnetotransportowe kryształów.
- Możliwa jest kontrola właściwości magnetycznych oraz magnetotransportowych kompozytów grupy II-IV-V₂ z MnAs oraz MnSb. Kluczowy wpływ na ww. właściwości ma lokalizacja nośników na defektach oraz procesy rozpraszania na granicach ziaren ferromagnetycznych.
- Agregacja domieszek magnetycznych w klastery ferromagnetyczne o zdefiniowanym rozkładzie przestrzennym w sieci półprzewodnika jest bardzo trudna do osiągnięcia ale możliwa w przypadku nanokompozytów $ZnSnAs_2$ -MnAs.
- Możliwa jest zmiana typu przewodnictwa oraz kontrola właściwości magnetotransportowych w kryształach $Zn_{1-x}Cd_xGeAs_2$ poprzez zmianę ich składu chemicznego.
- Możliwe jest otrzymanie oraz zbadanie kompozytów ferromagnetycznych wykazujących oscylacje kwantowe właściwe materiałom o wysokiej jakości strukturalnej.

c.4. Bibliografia

- [1] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, and D.M. Treger, *Science* **294**, 1488–1495 (2001).
- [2] I. Zutic, J. Fabian, S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323–410 (2004).
- [3] D. D. Awschalom, M.E. Flatté, *Nature Physics* **3**, 153 (2007).
- [4] T. Story, R. R. Galazka, R. B. Frankel oraz P. A. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 777 (1986).
- [5] J. Kossut, W. Dobrowolski, Handbook of Magnetic Materials, North-Holland, Amsterdam, 1993.
- [6] W. Dobrowolski, J. Kossut, T. Story, Handbook of Magnetic Materials, Elsevier, New York, 2003.
- [7] T. Dietl, *Nature Mater.* **9**, 965 (2010).
- [8] A. Janotti, Su-Huai Wei, S.B. Zhang, S. Kurtz, *Phys. Rev. B* **63**, 195210 (2001).
- [9] V.M. Novotortsev, S.F. Marenkin, S.A. Varnavskii, L.I. Koroleva, T.A. Kupriyanova, R. Szymczak, L. Kilanski, B. Krzymanska, *Russ. J. Inorg. Chem.* **52**, 22 (2008).
- [10] I.V. Fedorchenko, A.V. Kochura, S.F. Marenkin, A.N. Aronov, L.I. Koroleva, L. Kilanski, R. Szymczak, W. Dobrowolski, S. Ivanenko, E. Lahderanta, *IEEE Trans. Magn.* **48**, 1581 (2012).
- [11] C.K. Sinclair, in Proceedings of the Eighth International Symposium on High Energy Spin Physics, edited by K. J. Heller, AIP, New York, 2000, p. 65-68.
- [12] D.S. Chemla, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1441 (1971).
- [13] A. Twardowski, *Acta. Phys. Pol. A* **98**, 203 (2000).
- [14] L. Kilanski, M. Górka, W. Dobrowolski, E. Dynowska, M. Wójcik, B. J. Kowalski, J. R. Anderson, C. R. Rotundu, D. K. Maude, S. A. Varnavskiy, I. V. Fedorchenko, and S. F. Marenkin, *J. Appl. Phys.* **108**, 073925 (2010).
- [15] L. Kilanski, I. V. Fedorchenko, M. Górka, E. Dynowska, M. Wójcik, B. J. Kowalski, J. R. Anderson, C. R. Rotundu, S. A. Varnavskiy, W. Dobrowolski, and S. F. Marenkin, *Phys. Stat. Sol. B* **7**, 1601 (2011).
- [16] S. C. Erwin, I. Zutic, *Nature Mater.* **3**, 410 (2004).
- [17] S. Picozzi, *Nature Mater.* **3**, 349 (2004).
- [18] G.A. Medvedkin, T. Ishibashi, T.N. Hayata, Y. Hasegawa, K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 165 (2000).
- [19] S. Choi, G.B. Cha, S.C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J.B. Ketterson, S.Y. Jeong, G.C. Yi, *Solid State Comm.* **122**, 165 (2002).
- [20] S. Cho, S. Choi, G.B. Cha, S.C. Hong, Y. Kim, Y.J. Zhao, A.J. Freeman, J.B. Ketterson, B.J. Kim, Y.C. Kim, and B.C. Choi, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 257203 (2002).
- [21] P. Mahadevan, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 047205 (2002).
- [22] Yu-Jun Zhao, S. Picozzi, A. Continenza, W.T. Geng, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* **65**, 094415 (2002).
- [23] L. Kilanski, W. Dobrowolski, E. Dynowska, M. Wojcik, B.J. Kowalski, N. Nedelko, A. Slawska-Waniewska, D.K. Maude, S.A. Varnavskiy, I.V. Fedorchenko, S.F. Marenkin, *Solid State Comm.* **151**, 870 (2011).
- [24] A. Lewicki, A. I. Schindler, I. Miotkowski, J.K. Furdyna, *Phys. Rev. B* **41**, 4653 (1990).
- [25] J. A. Gaj, R. Planel, and G. Fishman, *Solid State Commun.* **29**, 435 (1979).
- [26] S. F. Marenkin, V. M. Novotortsev, K. K. Palkina, S. G. Mikhailov, and V. T. Kalinnikov, *Inorg. Mater.* **40**, 93 (2004).
- [27] V. H. Pfister, *Acta Crystallogr.* **11**, 221 (1958).
- [28] E. Dynowska, L. Kilanski, W. Paszkowicz, W. Dobrowolski, I.V. Fedorchenko, and S.F. Marenkin, *X-Ray Spectrom.* **44**, 404-409 (2015).

- [29] M. Romcevic, N. Romcevic, J. Trajic, L. Kilanski, W. Dobrowolski, I.V. Fedorchenko, and S.F. Marenkin, *J. Alloys Comp.* **688**, 56-61 (2016).
- [30] V. M. Novotortsev, K. K. Palkina, S. G. Mikhailov, A. V. Molchanov, L.I. Ochertyanova, and S. F. Marenkin, *Inorg. Mater.* **41**, 439 (2005).
- [31] S. V. Gudenko, B. A. Aronzon, and V. A. Ivanov, *JETP Lett.* **82**, 532 (2005).
- [32] J. Spalek, A. Lewicki, Z. Tarnawski, J. K. Furdyna, R. R. Galazka, and Z. Obuszko, *Phys. Rev. B* **33**, 3407 (1986).
- [33] M. Gorska and J. R. Anderson, *Phys. Rev. B* **38**, 9120 (1988).
- [34] B. E. Larson, K. C. Haas, H. Ehrenreich, and A. E. Carlsson, *Solid State Commun.* **56**, 347 (1985).
- [35] S. von Molnar, H. Munekata, H. Ohno, and L. L. Chang, *J. Magn. Magn. Mater.* **93**, 356 (1991).
- [36] M. Zajac, J. Gosk, M. Kaminska, A. Twardowski, T. Szyszko, and S. Podsiadlo, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2432 (2001).
- [37] T. Moriya and A. Kawabata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **34**, 639 (1973).
- [38] T. Moriya and A. Kawabata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 669 (1973).
- [39] R. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985).
- [40] D. V. Baxter, R. Richter, M. L. Trudeau, R. W. Cochrane, and J. O. Strom-Olsen, *J. Phys. France* **50**, 1673 (1989).
- [41] L. Kilanski, A. Zubiaga, F. Tuomisto, W. Dobrowolski, V. Domukhovski, S. A. Varnavskiy, and S. F. Marenkin, *J. Appl. Phys.* **106**, 013524 (2009).
- [42] F. Tuomisto and I. Makkonen, *Rev. Mod. Phys.* **85**, 1583 (2013).
- [43] I. Makkonen, M. Hakala, and M. J. Puska, *Phys. Rev. B* **73**, 035103 (2006).
- [44] T. R. Paudel and W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **78**, 085214 (2008).
- [45] J. S. Blakemore, *J. Appl. Phys.* **53**, R123 (1982).
- [46] J.L. Shay and J.H. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications* (Pergamon Press, Oxford, 1975).
- [47] I. V. Fedorchenko, A. N. Aronov, L. Kilanski, V. Domukhovski, A. Reszka, B. J. Kowalski, E. Lahderanta, W. Dobrowolski, A. D. Izotov, and S. F. Marenkin, *J. Alloys Compd.* **599**, 121 (2014).
- [48] J. H. Song, Y. Cui, and J. B. Ketterson, *J. Appl. Phys.* **111**, 07E125 (2012).
- [49] M. Bolzan, I. Bergenti, G. Rossetto, P. Zanella, V. Dediu, and M. Natali, *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, 221 (2007).
- [50] A. Gerber, A. Milner, B. Groisman, M. Karpovsky, A. Gladkikh, and A. Sulpice, *Phys. Rev. B* **55**, 6446 (1997).
- [51] J. S. Helman and B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1429 (1976).
- [52] R. P. Panguluri, G. Tsoi, B. Nadgorny, S. H. Chun, N. Samarth, and I. I. Mazin, *Phys. Rev. B* **68**, 201307(R) (2003).
- [53] H. G. Johnson, S. P. Bennett, R. Barua, L. H. Lewis, and D. Heiman, *Phys. Rev. B* **82**, 085202 (2010).
- [54] V. Guttal and D. Stroud, *Phys. Rev. B* **71**, 201304(R) (2005).
- [55] V. Guttal and D. Stroud, *Phys. Rev. B* **73**, 085202 (2006).
- [56] I.V. Fedorchenko, A.N. Aronov, S.F. Marenkin, N.P. Simonenko, N.M. Boeva, A.V. Kochura, E. Lahderanta, *J. Alloy. Compd.* **626**, 9-15 (2015).
- [57] N.F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London, 1990.
- [58] J. T. Asubar, Y. Agatsuma, Y. Jinbo, T. Ishibashi, N. Uchitomi, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **21**, 012031 (2011).

- [59] A.C. Beer, *Solid State Physics Supplement 4: Galvanomagnetic Effects In Semiconductors*, Academic, New York, 1963.
- [60] W. J. Takei, D. E. Cox and G. Shirane, *Phys. Rev.* **129**, 2008 (1963).
- [61] A. V. Kochura, B. A. Aronzon, K. G. Lisunov, A. V. Lashkul, A. A. Sidorenko, R. De Renzi, S. F. Marenkin, M. Alam, A. P. Kuzmenko and E. Lahderanta, *J. Appl. Phys.* **113**, 083905 (2013).
- [62] M. R. Cimberle, R. Masini, F. Canepa, G. Costa, C. Artini, A. Vecchione, M. Polichetti, M. Gombos, M. G. Adesso, *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, e529 (2007).
- [63] S. Prasad and N. S. Gajbhiye, *J. Alloys Compd.* **265**, 87 (1998).
- [64] V. M. Novotortsev, I. S. Zakharov, A. V. Kochura, S. F. Marenkin, R. Laiho, E. Lahderanta, A. Lashkul, A. G. Veresov, A. V. Molchanov, and G. S. Yur. *Russ. J. Inorg. Chem.* **51**, 1627 (2006).
- [65] V. M. Novotortsev, A. V. Kochura, S. F. Marenkin, I. V. Fedorchenko, S. V. Drogunov, A. Lashkul, and E. Lahderanta, *Russ. J. Inorg. Chem.* **56**, 1951 (2011).
- [66] H. Akinaga, S. Miyanishi, W. Van Roy, J. De Boeck, and G. Borghs, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3285 (1998).
- [67] G. Bergmann, *Solid State Commun.* **42**, 815 (1982).
- [68] Y. I. Polyganov, Y. M. Basalev, M. L. Zolotarev, and A. S. Poplavnoi, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **23**, 279 (1989).
- [69] Y. I. Polyganov, Y. M. Basalev, M. L. Zolotarev, and A. S. Poplavnoi, *Sov. Phys.—Semicond.* (Engl. transl.) **23**, 173 (1989).
- [70] L. I. Berger, L. V. Kradinova, V. M. Petrov, and V. D. Prochukan, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **9**, 1258 (1973).
- [71] L. I. Berger, L. V. Kradinova, V. M. Petrov, and V. D. Prochukan, *Inorg. Mater* (Engl. transl.) **9**, 1118 (1973).
- [72] S. Hikami, A. I. Larkin, and Y. Nagaoka, *Prog. Theor. Phys.* **63**, 707 (1980).
- [73] V. G. Yarzhemsky, S. V. Murashov, V. I. Nefedov, E. N. Muravev, A. V. Molchanov, A. A. Bagaturyants, A. A. Knizhnik, and V. A. Morozova, *Inorganic Materials* **42**, 924 (2006).
- [74] G.S. Solomon, M.L. Timmons, and J.B. Posthill, *J. Appl. Phys.* **65**, 1952 (1989).
- [75] K.P. Ghatak, M. Mondal, *Zeitschrift fr Physik B* **69**, 471 (1988).
- [76] J.Y. Seto, *J. Appl. Phys.* **46**, 5247 (1975).
- [77] J.H. Werner, in "Polycrystalline Semiconductors III-Physics and Technology", Ed.: H. P. Strunk, J. Werner, B. Fortin and O. Bonaud. p. 213, Scitec Publ., Switzerland, Zug, Switzerland, 1993.
- [78] G. Bergmann, *Phys. Rep.* **107**, 1 (1984).
- [79] D.V. Baxter, R. Richter, M.L. Trudeau, R.W. Cochrane, and J.O. Strom-Olsen, *J. Phys. France* **50**, 1673 (1989).


27.02.2017r.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).

5.a. Podsumowanie dokonań naukowych przed otrzymaniem tytułu magistra

Pracę naukową rozpocząłem w 2005 roku, jako student piątego roku studiów magistersko-inżynierskich na kierunku Fizyka Techniczna Wydziału Fizyki Technicznej, Informatyki i Matematyki Stosowanej Politechniki Łódzkiej wykonując pracę magisterską pod kierunkiem dra P. Górskiego. Praca ta zapoczątkowała moją pasję związaną z fizyką ciała stałego. Owocem pracy magisterskiej pt. „Wyznaczanie kwadratowego współczynnika elektrooptycznego $|g_{2211}-g_{1111}|$ w kryształach RDP w temperaturze pokojowej”, była publikacja w zeszytach naukowych Politechniki Łódzkiej:

M1. P. Gorski, L. Kilański, R. Ledzion, and W. Kucharczyk, "What is the true order of magnitude of the quadratic electrooptic coefficient $|g_{1111}-g_{1122}|$ in RDP crystal", *Scientific Bulletin of the Technical University of Lodz* **1010**, 5-8 (2007).

Moja praca magisterska jak również praca M1 zawierają ciekawe wyniki stanowiące istotny wkład w zrozumienie właściwości optycznych dwójłomnych kryształów RDP. Podjęcie problemów fizyki ciała stałego stało się dla mnie motywacją do ukierunkowania mojej przyszłej pracy w kierunku fizyki ciała stałego.

5.b. Podsumowanie dokonań naukowych przed otrzymaniem tytułu doktora

Pracę naukową po otrzymaniu dyplomu magistra-inżyniera kontynuowałem od 2006 roku, jako doktorant Międzynarodowego Studium Doktoranckiego działającego przy Instytucie Fizyki PAN w Warszawie. Moim opiekunem naukowym został Prof. dr hab. Witold Dobrowolski, kierownik Zespołu Fizyki Półprzewodników Półmagnetycznych działającego w Oddziale Fizyki Półprzewodników IF PAN. Głównym zagadnieniem, którym się zajmowałem w ramach studiów doktoranckich były badania właściwości strukturalnych, magnetycznych oraz elektrycznych półprzewodników zawierających domieszki jonów metali przejściowych oraz ziem rzadkich. Do czasu podjęcia przeze mnie studiów doktoranckich nastąpiło gwałtowne zainteresowanie materiałami półprzewodnikowymi należącymi do dwóch grup związków tj. grupy IV-VI oraz II-IV-V₂ układu okresowego pierwiastków. Do tej pory doniesienia literaturowe na temat badań właściwości tych materiałów pokazywały często fragmentaryczne badania bądź też sprzeczne rezultaty, co spowodowało konieczność usystematyzowania wiedzy na temat tych półprzewodników półmagnetycznych. Podjąłem wyjaśnienie następujących problemów fizycznych, co stało się jednocześnie przyczyną publikacji szeregu prac naukowych:

1. Kryształy grupy IV-VI układu okresowego pierwiastków domieszkowane jonami magnetycznymi Mn są ważnym obiektem badań naukowych. Podjąłem badania szeregu kryształów $Ge_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$ o różnym składzie chemicznym celem zbadania: (i) wpływu obecności jonów Sn na temperaturę oraz typ magnetycznego przejścia do stanu uporządkowanego opublikowane w pracach [D1-D3] oraz (ii) wpływu uporządkowania magnetycznego na właściwości elektryczne kryształów pokazane w pracach [D4-D5].

D1. L. Kilański, M. Arciszewska, V. Domukhovski, W. Dobrowolski, V. E. Slynko, and I. E. Slynko, "AC Magnetic Susceptibility Studies of $Ge_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$ Mixed Crystals", *Acta Phys. Pol. A* **114**, 1145-1150 (2008).

D2. L. Kilański, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, V. Domukhovski, V. E. Slynko, and E. I. Slynko, "Spin-glasslike behavior in rhombohedral $(Ge,Mn)Te-(Sn,Mn)Te$ mixed crystal", *J. Appl. Phys.* **103**, 103901-1-8 (2009).

- D3.** L. Kilański, R. Szymczak, W. Dobrowolski, K. Szalowski, V. E. Slynko, and E. I. Slynko, "Magnetic interactions in spin-glasslike $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ dilute magnetic semiconductors", *Phys. Rev. B* **82**, 094427 (2010).
- D4.** L. Kilański, R. Szymczak, W. Dobrowolski, V. E. Slynko, and E. I. Slynko, "Magnetotransport studies of spin-glass ($\text{Ge,MnTe}-(\text{Sn,Mn)Te}$ mixed crystals)", *Acta Phys. Superf.* **9**, 88-89 (2009).
- D5.** L. Kilański, R. Szymczak, W. Dobrowolski, A. Podgórn, A. Avdonin, V. E. Slynko, and E. I. Slynko, "Negative magnetoresistance and anomalous Hall effect in GeMnTe-SnMnTe spin-glass-like system", *J. Appl. Phys.* **113**, 063702 (2013).

Przeprowadzone w pracach [D1-D3] badania umożliwiły mi zbadanie stanu typu szkła spinowego w kryształach $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$. Pokazałem również możliwości kontroli temperatury przejścia do stanu uporządkowanego poprzez zmiany składu chemicznego. Wyzaczyłem po raz pierwszy w tym związku chemicznym wartość stałej oddziaływania jon Mn – nośnik przewodnictwa, J_{pd} . Z kolei w pracach [D4-D5] pokazałem silny anomalny efekt Halla w kryształach $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ oraz wyznaczyłem szereg parametrów charakteryzujących wielkość tego efektu. Pokazałem również szereg badań magnetooporu wraz z interpretacją związaną z wpływem domieszek magnetycznych.

2. Podjąłem problem wpływu jednoczesnego domieszkowania kryształów IV-VI układu okresowego pierwiastków jonami Mn oraz Eu w kryształach $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Eu}_y\text{Te}$ na ich właściwości magnetyczne oraz elektryczne [D6]. Przeprowadziłem badania wpływu zawartości pierwiastków podstawieniowych na: (i) temperaturę oraz typ magnetycznego przejścia fazowego, (ii) strukturę domenową oraz (iii) anomalny efekt Halla i magnetoopór.

- D6.** L. Kilański, M. Górska, R. Szymczak, W. Dobrowolski, A. Podgórn, A. Avdonin, V. Domukhovskii, V. E. Slynko, and E. I. Slynko, "Cluster Altered Magnetic and Transport Properties in $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Eu}_y\text{Te}$ ", *J. Appl. Phys.* **116**, 083904 (2014).

Uzyskałem szereg wartościowych wyników naukowych umożliwiających zbadanie uporządkowania ferromagnetycznego oraz szkła klasterowego w kryształach $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Eu}_y\text{Te}$. Wykonałem również badania efektu Halla, które umożliwiły oszacowanie siły tego efektu oraz współczynników charakteryzujących normalny i anomalny efekt Halla. Wykonałem również analizę efektów magnetooporowych pokazując ich korelację z właściwościami magnetycznymi kryształów.

3. Podjęliśmy po raz pierwszy badania właściwości strukturalnych, magnetycznych oraz elektrycznych kryształów $\text{Zn}_{1-x}(\text{Mn,Co})_x\text{GeAs}_2$ o różnym składzie chemicznym. Umożliwiło to uzyskanie wartościowych wyników naukowych i rozwiązanie szeregu problemów naukowych zawartych w pracach [D7-D11].

- D7.** L. Kilański, M. Górska, V. Domukhovskii, W. Dobrowolski, J. R. Anderson, C. R. Rotundu, S. A. Varniavskii, and S. F. Marenkin, " $\text{Zn}_{1-x}(\text{Mn,Co})_x\text{GeAs}_2$ Ferromagnetic Semiconductor: Magnetic and Transport Properties", *Acta Phys. Pol. A* **114**, 1151-1157 (2008).

- D8.** V. M. Novotortsev, S. F. Marenkin, S. A. Varnavskii, L. I. Koroleva, T. A. Kupriyanova, R. Szymczak, L. Kilański, and B. Krzymanska, "Ferromagnetic semiconductor $\text{ZnGeAs}_2(\text{Mn})$ with a Curie point of 367 K", *Russian Journal of Inorganic Chemistry (Zhurnal Neorganicheskoi Khimii+)* **53**, 22-29 (2008).

- D9.** L. I. Koroleva, B. J. Pawlow, D. M. Zaszirinskij, S. F. Marenkin, S. A. Varniavskij, R. Szymczak, W. Dobrowolski, and L. Kilański, "Magnetic and electrical properties of

- ZnGeAs₂:Mn chalcopyrite", *Physics of the Solid State (Fiz. Tverd. Tela+)* **49**, 2121-2125 (2007).
- D10.** L. Kilański, A. Zubiaga, F. Tuomisto, W. Dobrowolski, V. Domukhovskiy, S. A. Varnavskiy, and S. F. Marenkin, "Native vacancy defects in Zn_{1-x}(Mn,Co)_xGeAs₂ studied with positron annihilation spectroscopy", *J. Appl. Phys.* **106**, 013524-1-6 (2009).
- D11.** L. Kilański, M. Górska, W. Dobrowolski, E. Dynowska, M. Wójcik, B. J. Kowalski, J. R. Anderson, C. R. Rotundu, D. K. Maude, S. A. Varnavskiy, I. V. Fedorchenko, and S. F. Marenkin, "Magnetism and magnetotransport of strongly disordered Zn_{1-x}Mn_xGeAs₂ semiconductor: The role of nanoscale magnetic clusters", *J. Appl. Phys.* **108**, 073925 (2010).
- D12.** L. Kilański, I. V. Fedorchenko, M. Górska, E. Dynowska, M. Wójcik, B. J. Kowalski, J. R. Anderson, C. R. Rotundu, S. A. Varnavskiy, W. Dobrowolski, and S. F. Marenkin "Paramagnetic regime in Zn_{1-x}Mn_xGeAs₂ diluted magnetic semiconductor", *Phys. Stat. Sol. B* **7**, 1601 (2011).
- Wstępne prace [D7-D9] na temat właściwości kryształów Zn_{1-x}(Mn,Co)_xGeAs₂ pozwoliły mi na obserwację w próbkach z Mn ferromagnetyzmu (dla $x > 0.053$) oraz paramagnetyzmu w kryształach z $x = 0.053$. Kryształ z Co był diamagnetyczny. Odkryłem szereg stanów defektowych w ww. kryształach w pracy [D10]. Publikacja wyników zawartych w pracy [D10] była możliwa dzięki otrzymaniu stypendium wyjazdowego na staż na Politechnice Helsińskiej, podczas którego wykonałem pomiary pozytronowe. Wykazałem po raz pierwszy w pracy [D11] oraz w opozycji do danych literaturowych, iż ferromagnetyzm w kryształach z $x > 0.053$ jest związany z obecnością wytrąceń MnAs. Ponadto w pracy [D11] odkryłem i opisałem gigantyczny magnetoopór związany z ziarnistą naturą kryształów z MnAs. Badania te wsparłem przez wyniki badań magnetotransportowych w zakresie silnych pól magnetycznych dzięki otrzymaniu w 2008 roku grantu wyjazdowego na krótki staż w Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych w Grenoble we Francji. Wykonałem ponadto szczegółowe badania paramagnetycznego kryształu Zn_{1-x}Mn_xGeAs₂ z $x = 0.053$ w pracy [D12].
4. Wykonaliśmy szereg badań kryształów ZnSiAs₂ zawierających domieszki magnetyczne Mn. Umożliwiło to zbadanie szeregu ciekawych efektów magnetycznych oraz transportowych opublikowanych w pracach [D13-D16].
- D13.** L. I. Koroleva, D. M. Zashchirinski, T. M. Khapaeva, S. F. Marenkin, I. V. Fedorchenko, R. Szymczak, B. Krzymanska, W. Dobrowolski, and L. Kilański, "Manganese-Doped ZnSiAs₂ Chalcopyrite: A New Advanced Material for Spintronics", *Physics of the Solid State (Fiz. Tverd. Tela+)* **51**, 303-308 (2009).
- D14.** S. F. Marenkin, V. M. Novotortsev, I. V. Fedorchenko, S. A. Warniavskij, L. I. Koroleva, D. M. Zashchirinski, T. M. Khapaeva, R. Szymczak, B. Krzymanska, W. Dobrowolski, and L. Kilański, "Novel Ferromagnetic Mn-doped ZnSiAs₂ Chalcopyrite With Curie Point Exceeded Room Temperature", *Solid State Phenomena* **152-153**, 311-314 (2009).
- D15.** V. M. Novotortsev, S. F. Marenkin, L. I. Koroleva, T. A. Kupriyanova, I. V. Fedorchenko, R. Szymczak, L. Kilański, V. Domuchovski, and A. V. Kochura, "Magnetic and Electric Properties of Manganese-Doped ZnSiAs₂", *Russian Journal of Inorganic Chemistry (Zhurnal Neorganicheskoi Khimii+)* **54**, 1350-1354 (2009).
- D16.** S. F. Marenkin, V. M. Novotortsev, I. V. Fedorchenko, S. A. Warniavskij, L. I. Koroleva, D. M. Zashchirinski, T. M. Khapaeva, R. Szymczak, B. Krzymanska, W. Dobrowolski, and L. Kilański, "Room-Temperature Ferromagnetism in Novel Mn doped ZnSiAs₂ Chalcopyrite", *J. Phys.: Conf. Ser.* **153**, 012058-1-4 (2009).

Cykl prac [D13-D16] na temat właściwości strukturalnych, magnetycznych oraz elektrycznych kryształów ZnSiAs_2 zawierających domieszki magnetyczne Mn pozwolił zaobserwować oraz wyjaśnić szereg istotnych właściwości, jakie ten układ posiada. W szczególności wykonaliśmy szczegółowe badania magnetometryczne kryształów, co pozwoliło na poznanie i zrozumienie magnetyzmu jonów Mn obecnych w klastrach MnAs oraz jednorodnie rozpuszczonych w matrycy półprzewodnika.

5. Badania układów bazujących na półprzewodnikach II-IV- V_2 skupiłem na możliwości otrzymywania kompozytów zawierających wytrącenia MnAs. Kluczowym wynikiem w tej tematyce, który otrzymałem został opublikowany dla kryształów $\text{CdGeAs}_2:\text{MnAs}$ w pracy [D17].

D17. L. Kilański, W. Dobrowolski, E. Dynowska, M. Wójcik, B. J. Kowalski, N. Nedelko, A. Sławska-Waniewska, D. K. Maude, S. A. Varnavskiy, I. V. Fedorchenko, and S. F. Marenkin, "Colossal linear magnetoresistance in $\text{CdGeAs}_2:\text{MnAs}$ micro-composite ferromagnet", *Solid State Comm.* **151**, 870 (2011).

Praca [D17] umożliwiła pokazanie, iż otrzymywanie kompozytów na bazie półprzewodnika CdGeAs_2 jest możliwe. Głównym wynikiem tej pracy było jednak odkrycie sprzężenia między obecnością klastrów MnAs a indukowaniem w próbkach kolosalnego liniowego magnetooporu o wartościach rzędu kilkuset procent. Efekt ten został przeze mnie szczegółowo zbadany w pracy [D17]. Badania te wsparłem przez wyniki badań magnetotransportowych otrzymanych dzięki otrzymaniu w 2009 roku kolejnego, drugiego grant wyjazdowego na krótki staż badawczy w Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych w Grenoble we Francji.

6. Brałem również udział w pracach poświęconych badaniom właściwości strukturalnych, magnetycznych oraz optycznych układów nanokryształów ZnO domieszkowanych tlenkami metali przejściowych [D18-D19].

D18. U. Narkiewicz, D. Sibera, I. Kuryliszyn-Kudelska, L. Kilański, W. Dobrowolski and N. Romcevic, "Synthesis by Wet Chemical Method and Characterization of Nanocrystalline ZnO Doped with Fe_2O_3 ", *Acta Phys. Pol. A* **113**, 1695-1700 (2008).

D19. I. Kuryliszyn-Kudelska, W. D. Dobrowolski, L. Kilański, B. Hadzic, N. Romcevic, D. Sibera, U. Narkiewicz, and P. Dziawa, "Magnetic properties of nanocrystalline ZnO doped with MnO and CoO", *J. Phys.: Conf. Ser.* **200**, 072058-1-5 (2010).

Mój udział w powstaniu prac [D18-D19] był mniejszościowy i polegał na wykonaniu części pomiarów magnetometrycznych.

Badania prowadzone przeze mnie podczas studiów doktoranckich dały ciekawe i bardzo istotne rezultaty, które dzięki wsparciu finansowemu mogłem prowadzić bez przeszkód. Otrzymałem wsparcie z Urzędu Marszałka Województwa Mazowieckiego poprzez przyznanie na okres 7 miesięcy Mazowieckiego Stypendium Doktoranckiego. Ponadto badania realizowane przeze mnie w ramach studiów doktoranckich zostały objęte finansowaniem przez MNiSW za pośrednictwem przyznanego Prof. W. Dobrowolskiemu grantu promotorskiego pt. „Nowe materiały dla spintroniki - półprzewodniki grup II-IV- V_2 oraz IV-VI zawierające jony metali przejściowych”. Studia doktoranckie w IF PAN ukończyłem przed terminem w czerwcu 2010 roku obroną pracy doktorskiej pt. „Magnetyzm półprzewodników o strukturze CuFeS_2 oraz NaCl na przykładach $(\text{Cd,Zn})\text{MnGeAs}_2$ oraz GeSnMnEuTe ” wykonanej pod kierunkiem Prof. W. Dobrowolskiego.

Po obronie pracy doktorskiej rozpocząłem w czerwcu 2010 r. pracę na stanowisku asystenta w IF PAN w grupie Prof. W. Dobrowolskiego. Pracę na tym stanowisku

przerwałem po dwóch miesiącach dzięki otrzymaniu finansowania rocznego stażu podoktorskiego na Uniwersytecie Aalto w Finlandii. Staż ten został sfinansowany ze środków UE w ramach programu Marie-Curie Post-Doctoral Fellowship oraz sieci Initial Training Network RAINBOW.

5.c. Staż podoktorski i w Laboratorium Spektroskopii Pozytronowej Defektów

Staż podoktorski po uzyskaniu tytułu doktora odbyłem na Uniwersytecie Aalto w Espoo w Finlandii w kierowanym przez Prof. F. Tuomisto Laboratorium Spektroskopii Pozytronowej Defektów. Staż ten umożliwił mi podjęcie badań defektów strukturalnych w szeregu różnych materiałów oraz umożliwił publikację prac [S1-S6] oraz pracy [H3].

- S1. L. Kilański, F. Tuomisto, R. Szymczak, and R. Kruszka, "Magnetically active vacancy related defects in irradiated GaN layers", *Appl. Phys. Lett.* **101**, 072102 (2012).
- S2. H. Nykanen, S. Suihkonen, L. Kilański, M. Sopanen, and F. Tuomisto, "Low energy electron beam induced vacancy activation in GaN", *Appl. Phys. Lett.* **100**, 122105 (2012).
- S3. H. Nykänen, S. Suihkonen, L. Kilański, M. Sopanen, and F. Tuomisto, "Ga-vacancy activation under low energy electron irradiation in GaN-based materials", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 1432.
- S4. T.P. Jili, E. Sideras-Haddad, D. Wamwangi, F. Tuomisto, and L. Kilański, "Defects identification in FeTiO₃ using positron annihilation technique", in Proceedings of SAIP2012: The 57th Annual Conference of the South African Institute of Physics, 81-84 (2012).
- S5. F. Tuomisto, C. Rauch, M. Wagner, A. Hoffmann, S. Eisermann, B. Meyer, L. Kilański, M. Tarun and M. McCluskey, "Nitrogen and vacancy clusters in ZnO", *J. Mater. Res.* **28**, 1977 (2013).
- S6. F. Linez, M. Ritt, C. Rauch, L. Kilański, S. Choi, J. Raisanen, J. S. Speck, and F. Tuomisto, "He implantation induced defects in InN", *J. Phys.: Conf. Ser.* **505**, 012012 (2014).

Badania, które prowadziłem w Finlandii umożliwiły mi publikację kilku prac, które pozwoliły na rozwiązanie szeregu problemów naukowych. Bardzo istotnym problemem, który rozwiązałem w pracy [S1] było wyjaśnienie przyczyn stojących za obserwacją momentów magnetycznych w warstwach GaN, które zostały poddane napromieniowaniu wysoko-energetyczną wiązką jonów helu. Przeprowadziłem szczegółowe badania właściwości magnetycznych warstw GaN, które zostały napromieniowane w kontrolowany sposób. W połączeniu z badaniami pozytronowymi pozwoliło mi to wyjaśnić obserwowane właściwości magnetyczne, jako pochodzące od defektów strukturalnych mających niezerowy moment magnetyczny. Badania defektów strukturalnych warstw GaN poddanych kontrolowanemu zdefektowaniu kontynuowałem w pracach [S2,S3]. W ww. pracach pokazaliśmy, iż napromieniowanie warstw GaN wiązką elektronów prowadzi do kreacji defektów strukturalnych oraz w konsekwencji do zmian ich właściwości optycznych. Podczas stażu zbadałem również kryształy grupy IV-VI oraz II-IV-V₂, Część uzyskanych wyników opublikowałem w pracy [H3]. Wykonałem również część badań opublikowanych w pracach [S4-S6]. Prace te koncentrowały się nad badaniami struktury defektów w różnych materiałach.

5.d. Podsumowanie dokonań naukowych podczas pracy na stanowisku adiunkta niewchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej

Po powrocie ze stażu podoktorskiego w Finlandii wygrałem konkurs na stanowisko adiunkta w grupie Prof. W. Dobrowolskiego w IF PAN. Pracę na tym stanowisku rozpocząłem

w sierpniu 2011 roku. Moja praca koncentrowała się na zagadnieniach związanych z przedmiotem habilitacji. Realizowałem również badania w tematykach, które zebrałem poniżej:

1. Magnetyczne oddziaływania wymienne oraz zjawiska agregacji domieszek w klastery w kryształach grupy IV-VI układu okresowego pierwiastków domieszkowanych jonami magnetycznymi chromu. Przeprowadziłem szereg badań kilku wybranych półprzewodników z jonami Cr co pozwoliło na dokonanie szeregu odkryć naukowych opublikowanych w pracach [P1-P8] oraz w pracy przeglądowej [P9]. Prace te powstały we współpracy z dr A. Podgórnym, w którego przewodzie doktorskim byłem promotorem pomocniczym. Badania te wykonałem w części w ramach pracy statutowej w IF PAN. Badania te zostały również objęte dofinansowaniem w ramach grantu HOMING-PLUS pt. „Homogeneous vs. composite ferromagnetic semiconductors for spintronics applications: structural, electrical and magnetic properties”, którego byłem kierownikiem.
- P1. L. Kilański, M. Górską, W. Dobrowolski, M. Arciszewska, V. Domukhovski, J. R. Anderson, N. P. Butch, A. Podgórnym, V.E. Slynko, and E.I. Slynko, "The Role of Frustration in Magnetism of $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ Semimagnetic Semiconductor", *Acta Phys. Pol. A* **119**, 654 (2011).
- P2. L. Kilański, M. Górską, W. Dobrowolski, M. Arciszewska, V. Domukhovski, J.R. Anderson, N.P. Butch, A. Podgórnym, V.E. Slynko, and E.I. Slynko, "The Role of Frustration in Magnetism of $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ Semimagnetic Semiconductor, *Acta Physica Polonica A* **119**, 654 (2011), ERRATUM", *Acta Phys. Pol. A* **119**, 904 (2011).
- P3. L. Kilański, A. Podgórnym, W. Dobrowolski, M. Górską, B. J. Kowalski, A. Reszka, V. Domukhovski, A. Szczerbakow, J. R. Anderson, N. P. Butch, V. E. Slynko and E. I. Slynko, "Magnetic Interactions in $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ Semimagnetic Semiconductors", *J. Appl. Phys.* **112**, 123909 (2012).
- P4. A. Podgórnym, L. Kilański, W. Dobrowolski, M. Górską, A. Reszka, V. Domukhovski, B. J. Kowalski, J. R. Anderson, N. P. Butch, V. E. Slynko and E. I. Slynko, "Spinodal Decomposition of Magnetic Ions in Eu-Codoped $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ ", *Acta Phys. Pol. A* **122**, 1012 (2012).
- P5. L. Kilański, A. Podgórnym, M. Górską, W. Dobrowolski, V. E. Slynko, E. I. Slynko, A. Reszka oraz B. J. Kowalski, "Magnetic Properties of $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ Diluted Magnetic Semiconductors", *Acta Phys. Pol. A* **124**, 881 (2013).
- P6. L. Kilański, M. Szymański, B. Brodowska, M. Górską, R. Szymczak, A. Podgórnym, A. Avdonin, A. Reszka, B. J. Kowalski, V. Domukhovski, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, V. E. Slynko, and E. I. Slynko, "Magnetic order and magnetic inhomogeneities in SnCrTe-PbCrTe solid solutions", *Acta Phys. Pol. A* **126**, 1203 (2014).
- P7. L. Kilański, M. Górską, R. Szymczak, A. Podgórnym, A. Avdonin, A. Reszka, B. J. Kowalski, V. Domukhovski, W. Dobrowolski, V. E. Slynko, and E. I. Slynko, "Magnetic and magnetotransport properties of $\text{Sn}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Eu}_y\text{Te}$ crystals: The role of magnetic inhomogeneities", *J. Alloys Comp.* **658**, 931-938 (2016).
- P8. A. Podgórnym, L. Kilański, M. Górską, R. Szymczak, A. Avdonin, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, A. Reszka, B. J. Kowalski, V. Domukhovski, V. E. Slynko, and E. I. Slynko, "Magnetic order and the role of inhomogeneities in $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Pb}_x\text{Cr}_y\text{Te}$ bulk nanocomposite crystals", *J. Alloys Comp.* **686**, 184-193 (2016).
- P9. L. Kilański, R. Szymczak, E. Dynowska, M. Górską, A. Podgórnym, W. Dobrowolski, V. E. Slynko, E. I. Slynko, M. Romčević, and N. Romčević, "Magnetic Interactions and Magnetotransport in $\text{Ge}_{1-x}\text{TM}_x\text{Te}$ Diluted Magnetic Semiconductors", in Proceedings of

the III Advanced Ceramics and Applications Conference, p. 69-84, Ed. W.E. Lee, Atlantis Press (2016).

Opublikowaliśmy szereg wartościowych wyników dotyczących domieszkowania GeTe jonami Cr. Głównymi odkryciami w pracach [P1-P3] poświęconych $\text{Ge}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ były: (i) zbadanie wygaszania składowej orbitalnej całkowitego momentu magnetycznego jonów Cr w GeTe, (ii) oszacowanie wartości stałej J_{pd} dla GeTe, (iii) określenie efektywności domieszkowania jonami Cr matrycy GeTe i szereg innych. Kolejnym etapem badań była próba domieszkowania GeTe jonami Cr oraz Eu. Właściwości kryształów $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Eu}_y\text{Te}$ umożliwiły po raz pierwszy w tej grupie związków w pracy [P4] na identyfikację tzw. dekompozycji spinodalnych tj. klasterów o takiej samej strukturze jak matryca, ale o zawartości domieszek magnetycznych znacznie przewyższającej średni skład chemiczny kryształów. Moje kolejne prace [P5-P8] dotyczyły problemów właściwości magnetycznych wybranych półprzewodników IV-VI z Cr. Uzyskane wyniki potwierdziły obecność wytrąceń spinodalnych [P5] oraz klasterów Cr_2Te_3 [P6-P8], które zdominowały właściwości magnetyczne kryształów. Moje dotychczasowe prace badawcze poświęcone półprzewodnikom IV-VI podsumowuje praca przeglądowa [P9].

2. Bardzo istotnym elementem mojej pracy badawczej było wykonanie we współpracy z szeregiem naukowców z Polski jak i z zagranicy szeregu badań wybranych półprzewodników grupy II-IV-V₂ z jonami magnetycznymi Mn opublikowanych w pracach [P10-P23]. Badania te w istotny sposób poszerzają wiedzę na temat właściwości półprzewodników grupy II-IV-V₂ zawartą w pracach [H1-H8]. W pracach [P10-P23] mój udział często nie był dominujący. Prace [P10-P23] podejmują analizę właściwości strukturalnych, magnetycznych, elektrycznych oraz optycznych szeregu wybranych materiałów, spośród których większość charakteryzowała się występowaniem klasterów w sieci półprzewodnika.

- P10.** I. V. Fedorchenko, A. V. Kochura, S. F. Marenkin, A. N. Aronov, L. I. Koroleva, L. Kilański, R. Szymczak, W. Dobrowolski, S. Ivanenko, and E. Lahderanta, "Advanced Materials for Spintronic Based on $\text{Zn}(\text{Si},\text{Ge})\text{As}_2$ Chalcopyrites", *IEEE Trans. Magn.* **48**, 1581 (2012).
- P11.** M. Romčević, N. Romčević, W. Dobrowolski, L. Kilański, J. Trajić, D. V. Timotijević, E. Dynowska, I. V. Fedorchenko, and S. F. Marenkin, "Optical properties and plasmon - two different phonons coupling in $\text{ZnGeAs}_2+\text{Mn}$ ", *J. Alloys Compd.* **548**, 33, (2013).
- P12.** T. R. Arslanov, A. Yu. Mollaev, I. K. Kamilov, R. K. Arslanov, L. Kilański, V. M. Trukhan, T. Chatterji, S. F. Marenkin, and I. V. Fedorchenko, "Emergence of pressure-induced metamagnetic-like state in Mn-doped CdGeAs_2 chalcopyrite", *Appl. Phys. Lett.* **103**, 192403 (2013).
- P13.** I. V. Fedorchenko, A. N. Aronov, L. Kilański, V. Domukhovski, A. Reszka, B. J. Kowalski, E. Lahderanta, W. Dobrowolski, A.D. Izotov, S.F. Marenkin, "Phase equilibria in the $\text{ZnGeAs}_2\text{-CdGeAs}_2$ system", *J. Alloys. Comp.* **599**, 121 (2014).
- P14.** M. Romčević, L. Kilański, N. Romčević, B. Hadzic, W. Dobrowolski, I. V. Fedorchenko, and S. F. Marenkin, "Raman spectra of ZnGeAs_2 highly doped with Mn", *Mater. Res. Bull.* **59**, 300 (2014).
- P15.** L. Kilański, W. Dobrowolski, R. Szymczak, E. Dynowska, M. Wójcik, M. Romčević, N. Romčević, I.V. Fedorchenko, and S. F. Marenkin, "Chalcopyrite Semimagnetic Semiconductors: from Nanocomposite to Homogeneous Material", *Sci. Sinter.* **46**, 271 (2014).
- P16.** L. I. Koroleva, V. Yu. Pavlov, D. M. Zashchirinskii, S. F. Marenkin, S. A. Varnavskii, R. Szymczak, V. Dobrovol'skii, and L. Kilański, "Erratum to: "Magnetic and Electrical

- Properties of the ZnGeAs₂: Mn Chalcopyrite” [Physics of the Solid State 49 (11), 2121 (2007)]”, *Fiz. Tverd. Tela (Phys. Solid State)* **56**, 2367 (2014).
- P17.** L. I. Koroleva, V. Yu. Pavlov, D. M. Zashchirinskii, S. F. Marenkin, S. A. Varnavskii, R. Szymczak, V. Dobrowolski, and L. Kilański, "Erratum to: “Magnetic and Electrical Properties of the ZnGeAs₂: Mn Chalcopyrite” [Physics of the Solid State 49 (11), 2121 (2007)]”, *Fiz. Tverd. Tela (Phys. Solid State)* **56**, 2589 (2014).
- P18.** T. R. Arslanov, A. Yu. Mollaev, I. K. Kamilov, R. K. Arslanov, L. Kilański, R. Minikaev, A. Reszka, S. Lopez-Moreno, A. H. Romero, M. Ramzan, P. Panigrahi, R. Ahuja, V. M. Trukhan, T. Chatterji, S. F. Marenkin, and T. V. Shoukavaya, “Pressure control of magnetic clusters i strongly inhomogeneous ferromagnetic chalcopyrites“, *Scientific Reports* **5**, 7720 (2015).
- P19.** E. Dynowska, L. Kilański, W. Paszkowicz, W. Dobrowolski, I. V. Fedorchenko, and S. F. Marenkin, "X-ray powder diffraction study of chalcopyrite type Cd_{1-x}Mn_xGeAs₂ crystals", *X-Ray Spectrom.* **44**, 404–409 (2015).
- P20.** N. Romčević, M. Romčević, W. D. Dobrowolski, L. Kilański, M. Petrovic, J. Trajic, B. Hadzic, Z. Lazarevic, M. Gilic, J. L. Ristic-Djurovic, N. Paunovic, A. Reszka, B. J. Kowalski, I. V. Fedorchenko, S. F. Marenkin, "Far-infrared spectroscopy of Zn_{1-x}Mn_xGeAs₂ single crystals: Plasma damping influence on plasmon - Phonon interaction", *J. Alloys Comp.* **649**, 375 (2015).
- P21.** T. R. Arslanov, L. Kilański, S. López-Moreno, A. Yu Mollaev, R. K. Arslanov, I. V. Fedorchenko, T. Chatterji, S. F. Marenkin, and R. M. Emirov, "Changes in the magnetization hysteresis direction and structure-driven magnetoresistance of a chalcopyrite-based magnetic semiconductor", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 125007 (2016).
- P22.** M. Romcevic, N. Romcevic, J. Trajic, L. Kilański, W. Dobrowolski, I. V. Fedorchenko, and S. F. Marenkin, "Defects in Cd_{1-x}Mn_xGeAs₂ lattice", *J. Alloys Comp.* **688**, 56-61 (2016).
- P23.** T. R. Arslanov, R. K. Arslanov, L. Kilański, T. Chatterji, I. V. Fedorchenko, R. M. Emirov, and A. I. Ril, "Low-field-enhanced unusual hysteresis produced by metamagnetism of the MnP clusters in the insulating CdGeP₂ matrix under pressure", *Phys. Rev. B* **94**, 184427 (2016).

Powyższe prace, uporządkowane chronologicznie według daty ich publikacji pozwoliły na zbadanie szeregu problemów naukowych: (i) właściwości optyczne badane techniką rozpraszania Ramana posłużyły do identyfikacji fononów dla szeregu faz obecnych w kryształach [P14,P22] jak również umożliwiły obserwację sprzężenia plazmon-fonon [P11, 20], (ii) badania właściwości magnetycznych oraz elektrycznych kryształów kompozytowych wykonane w funkcji ciśnienia umożliwiły pokazanie obecność metamagnetycznych przejść fazowych w kryształach [P10,P12,P18,P21,P23], (iii) we współpracy z technologami z Rosji stworzyliśmy diagramy fazowe oraz szczegółowo opisaliśmy właściwości strukturalne szeregu kryształów [P13] oraz (iv) opublikowaliśmy doskonałej jakości dyfraktogramy dla kryształów Cd_{1-x}Mn_xGeAs₂ [P19]. Opublikowałem również pracę przeglądową [P15], w której przedstawiłem zestawienie szeregu odkryć dla wybranych kryształów II-IV-V₂.

3. Podjąłem we współpracy z moim doktorantem A. Podgórnym szeroko zakrojone badania właściwości strukturalnych, magnetycznych oraz elektrycznych kryształów Ge_{1-x}Pb_xTe domieszkowanych jonami Mn lub Cr. Wyniki przez nas uzyskane umożliwiły publikację trzech prac [P24-P26]. Badania te wykonałem częściowo w ramach działalności statutowej w IF PAN. Badania te zostały również sfinansowane przez grant POMOST pt. „Magneto-optical studies of spintronic materials based on IV-VI ferromagnetic

semiconductors”, którym kierowała dr B. Brodowska. Byłem głównym wykonawcą tego projektu.

P24. A. Podgórn, L. Kilański, W. Dobrowolski, M. Górka, V. Domukhovski, B. Brodowska, A. Reszka, B. J. Kowalski, V. E. Slynko and E. I. Slynko, "Anomalous Hall Effect in $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Pb}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ Composite System", *Acta Phys. Pol. A* **126**, 1180 (2014).

P25. A. Podgórn, L. Kilański, K. Szałowski, M. Górka, R. Szymczak, A. Reszka, V. Domukhovski, B.J. Kowalski, B. Brodowska, W. Dobrowolski, V.E. Slynko, E.I. Slynko, "Magnetic properties of $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Pb}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ cluster-glass system", *J. Alloys Comp.* **649**, 142 (2015).

P26. A. Podgórn, L. Kilański, M. Górka, R. Szymczak, V. Domukhovski, A. Reszka, B.J. Kowalski, B. Brodowska, W. Dobrowolski, V.E. Slynko, and E.I. Slynko, "Anomalous Hall Effect and Magnetoresistance in $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Pb}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ Cluster-Glass System", *J. Alloys Comp.* **658**, 265-271 (2016).

Uzyskane przez nas wyniki pokazały, że: (i) badany układ nie tworzy jednorodnego stopu ale rozpada się na dwie fazy krystaliczne, (ii) oszacowaliśmy stałe magnetycznych oddziaływań wymiennych J_{pd} dla układu dwóch magnetyków wzajemnie na siebie oddziałujących, (iii) zbadaliśmy anomalny efekt Halla oraz magnetoopór ww. związków chemicznych co umożliwiło powiązanie tych efektów z właściwościami magnetycznymi stopów.

4. We współpracy z grupami badawczymi z Rosji wykonaliśmy również wstępne badania właściwości strukturalnych, magnetycznych oraz elektrycznych układów cienkich warstw półprzewodników II-IV-V₂ napylanych na podłoża półprzewodnikowe [P27].

P27. I.V. Fedorchenko, A. Rumiantsev, T. Kuprijanova, L. Kilański, R.A. Szymczak, W. Dobrowolski, and L.A. Koroleva, "Making Ferromagnetic Heterostructures Si/Zn_{1-x}Mn_xSiAs₂ and Ge/Zn_{1-x}Mn_xGeAs₂", *Solid State Phenomena* **168-169**, 313-316 (2011).

Badania zebrane w powyższej pracy miały charakter otwierający większy program badawczy zaś moja rola w powstaniu pracy [P27] nie była dominująca.

5. Prowadziłem również jednostkowe badania nanokryształów ZnO domieszkowanych Fe₂O₃ [P28] a także szkielec amorficznych domieszkowanych jonami magnetycznymi [P29]. Moja rola w tych badaniach nie była dominująca.

P28. I. Kuryliszyn-Kudelska, B. Hadzic, D. Sibera, L. Kilański, N. Romčević, M. Romčević, U. Narkiewicz, and W. Dobrowolski, "Nanocrystalline ZnO Doped with Fe₂O₃ - Magnetic and Structural Properties", *Acta Phys. Pol. A* **119**, 689 (2011).

P29. I. S. Yahiaa, K. A. Aly, Yasser B. Saddeek, W. Dobrowolski, M. Arciszewska, and L. Kilański, "Optical constants and magnetic susceptibility of $x\text{La}_2\text{O}_3$ - 30PbO -($70-x$) B_2O_3 glasses", *J. Non-Cryst. Solids.* **548**, 33 (2013).

5.e. Rozwój instrumentacji do pomiarów magnetometrycznych

W ramach prac prowadzonych nad badaniami właściwości magnetycznych kryształów IV-VI domieszkowanych jonami magnetycznymi podjąłem się realizacji prac związanych z rozwojem dwóch nowych układów pomiarowych służących do badań magnetyzmu tych związków chemicznych. Badania te były współfinansowane przez grant SONATA pt. „Ultra-precyzyjne badania właściwości magnetycznych złożonych półprzewodników ferromagnetycznych”, którego jestem kierownikiem. Prace rozwojowe nad instrumentami do badań magnetometrycznych umożliwiły mi zbudowanie układu do pomiarów magneto-optycznych oraz magnetometru z próbką wibrującą w gradiencie

poła magnetycznego. Urządzenia te są aktualnie przeze mnie wykorzystywane do badań układów magnetyków pozyskiwanych w postaci cienkich warstw oraz nanostruktur.

5.f. Przyszłe plany i kierunki badawcze

W przyszłości planuję skierować moje zainteresowania naukowe na następujące problemy:

- Badania możliwości indukowania ferromagnetyzmu poprzez zmiany efektywności domieszkowania oraz zmiany parametrów elektrycznych w jednorodnych kryształach $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$, $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ oraz $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$. Dotychczas nie udało mi się zaobserwować ferromagnetyzmu w tych związkach; jednakże w pracach [H1-H3, H8] pokazałem, iż efektywne zawartości Mn są w tych materiałach wysokie, wartości sprzężenia J_{pd} mogą mieć wysokie wartości oraz możliwe jest otrzymanie silnego przewodnictwa typu p. Razem powyższe cechy powinny umożliwić indukowanie ferromagnetyzmu wynikającego z oddziaływań RKKY.
- Badania możliwości kontrolowanego wzrostu klasterów ferromagnetycznych na powierzchni cienkich warstw półprzewodników II-IV-V₂. Umożliwiłoby mi to mikroskopowe badania właściwości magnetycznych tych klasterów przy jednoczesnym zachowaniu ich wpływu na właściwości makroskopowe materiału. Prace te stanowiłyby rozwinięcie prac zawartych przeze mnie w publikacjach [H4-H8]. Takie podejście stanowić będzie ważny krok celem pełniejszego zrozumienia mechanizmów fizycznych stojących za obserwowanymi właściwościami materiałów kompozytowych bazujących na związkach chalkopirytów II-IV-V₂.
- Badania stanów topologicznych izolatorów topologicznych bazujących na półprzewodnikach II-IV-V₂ tj. kryształów $CdSnAs_2$. Prace te stanowią rozwinięcie moich wstępnych prac dotyczących kryształów $Cd_{1-x-y}Mn_xZn_ySnAs_2$ opublikowanych w pracy [H8] w kierunku zbadania naprężonych warstw $CdSnAs_2$, które zgodnie z doniesieniami teoretycznymi powinny wykazywać zachowanie właściwe trójwymiarowym izolatorom topologicznym. Drugim, wtórnym tematem są badania wpływu domieszek magnetycznych na stany topologiczne kryształów $CdSnAs_2$.
- Kolejnym bardzo ważnym tematem, który chciałbym podjąć w przyszłości są badania właściwości magnetycznych obiektów niemagnetycznych tj. defekty posiadające orbitalny moment pędu. Prace te, które zapoczątkowałem w publikacji [S1] miałyby polegać na napromieniowaniu półprzewodników kontrolowanym strumieniem protonów, co wywoła powstanie defektów strukturalnych w materiale. To z kolei w połączeniu z zastosowaniem technik badawczych umożliwiających badania defektów strukturalnych umożliwi wnikliwe poznanie tych bardzo ciekawych stanów magnetycznych. Kolejnym zadaniem badawczym będzie wprowadzenie do takiego materiału domieszek magnetycznych i badania układów składającego się z dwóch podsieci magnetycznych.

Łukasz Kilański
27.02.2017r.