

Załącznik nr 2 do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego

## **Autoreferat**

Jacek Bogumił Gosk

2015

Zakład V Badań Strukturalnych

Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej

## Spis treści

1. Dane personalne
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe
3. Praca zawodowa. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych
4. Przebieg pracy naukowej
5. Osiągnięcia naukowo-badawcze będące wkładem habilitanta do rozwoju dziedziny
  - 5.1 Dane bibliograficzne
  - 5.2 Omówienie celu naukowego prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania
  - 5.3 Podsumowanie głównych rezultatów prac w kontekście analogicznych prac innych autorów
  - 5.4 Literatura
6. Omówienie innych osiągnięć naukowo-badawczych
7. Udział w konferencjach
8. Pobyty naukowe za granicą
9. Nagrody
10. Kierowanie międzynarodowymi lub krajowymi projektami badawczymi lub udział w takich projektach
11. Recenzowanie publikacji w czasopismach międzynarodowych i krajowych
12. Statystyka dotycząca prac autora
13. Dydaktyka, popularyzacja fizyki

## 1. Dane personalne

Imię i nazwisko: Jacek Bogumił Gosk  
Miejsce pracy: Zakład V Badań Strukturalnych  
Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej,  
Ul. Koszykowa 75  
00-662 Warszawa

## 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

Dr nauk fizycznych: 1996, Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej  
Rozprawa doktorska „*Monokryształy politypowe  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ ,  $ZnSe$ :X o różnym stopniu uporządkowania*”  
Promotor: prof. nzw. dr hab. J. M. Kozielski

Mgr matematyki: 1991, Wydział Matematyki, Informatyki i Mechaniki  
Uniwersytetu Warszawskiego  
Praca magisterska: „*Twierdzenie o jednoznaczności zagadnienia Cauchy’ego dla układów równań różniczkowych quasi-liniowych typu hiperbolicznego*”

Mgr fizyki: 1981, Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego  
Praca magisterska: „*Pomiar różniczkowego przekroju czynnego reakcji  $^{12}C(n, \alpha)^9Be$* ”.

## 3. Praca zawodowa/ Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:

1981-1982	Asystent w Instytucie Lotnictwa w Warszawie
1982-1983	Fizyk w Instytucie Badań Jądrowych w Świerku koło Otwocka
1983-1986	Fizyk w Instytucie Problemów Jądrowych w Świerku koło Otwocka.
1986-1987	Asystent stażysta w Instytucie Fizyki Politechniki Warszawskiej
1987-1989	Asystent w Instytucie Fizyki Politechniki Warszawskiej
1989-1996	Starszy asystent w Instytucie Fizyki Politechniki Warszawskiej
1996-1997	Asystent na czas nieokreślony w Instytucie Fizyki Politechniki Warszawskiej
1997	Adiunkt na czas nieokreślony w Instytucie Fizyki Politechniki Warszawskiej
2008-214	Specjalista naukowo-techniczny w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

## 4. Przebieg pracy naukowej

Po ukończeniu Technikum Elektronicznego w Warszawie rozpocząłem studia na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. Pracę magisterską wykonałem pod kierunkiem prof. dr hab. Jana Turkiewicza w Zakładzie Fizyki Reakcji Jądrowych. Tematem pracy było badanie reakcji  $^{12}C(n, \alpha)^9Be$  dla energii neutronów 17.3 MeV. W trakcie jej wykonywania zaznajomiłem się z szeregiem technik eksperymentalnych: detekcją i spektrometrią cząstek naładowanych z wykorzystaniem detektorów półprzewodnikowych i liczników proporcjonalnych, detekcją neutronów prędkich, techniką wysokiej próżni, techniką

naparowania próżniowego. Praca magisterska składała się z części eksperymentalnej i teoretycznej. Pierwszy etap obejmował zaplanowanie i wykonanie pomiarów eksperymentalnych. W drugim prowadziłem obliczenia różniczkowych przekrojów czynnych. W ich rezultacie uzyskałem poprawny opis reakcji  $^{12}\text{C}(n, \alpha)^9\text{Be}$ . W roku 1981 obroniłem pracę magisterską i otrzymałem tytuł magistra fizyki.

15.05.1981r. podjąłem pracę w Instytucie Lotnictwa w Warszawie w Zakładzie Osprzętu i Urządzeń Satelitarnych, gdzie pracowałem do 31.12.1983r gdzie zajmowałem się problematyką dotyczącą zagadnień Fizyki Plazmy Systemu Słonecznego. Badania były prowadzone we współpracy z Centrum Badań Kosmicznych PAN w Warszawie. Nasz zespół był odpowiedzialny za zaprojektowanie i wykonanie aparatury do pomiarów pól elektrycznych Magnetosfery Ziemi w ramach międzynarodowego programu INTERCOSMOS.

Od 1.11.1983r. rozpocząłem pracę w Instytucie Badań Jądrowych w Świerku koło Otwocka (po reorganizacji Instytut Problemów Jądrowych) w zakładzie Badań Termojądrowych (po reorganizacji od 31.11.1986r. Zakład Fizyki Plazmy Wysokotemperaturowej). W tym okresie zajmowałem się głównie diagnostyką i optymalizacją warunków pracy unikatowego działu plazmowego RPI oraz wykorzystaniem wytwarzanych w nim strumieni plazmowych do modyfikacji powierzchni półprzewodników. Od 1985r. współuczestniczyłem w projekcie związanym z budową działu plazmowego nowej generacji oraz przygotowaniem pomiarów diagnostycznych impulsowych wiązek jonowych.

Od 1.12.1986 roku do chwili obecnej pracuje na Politechnice Warszawskiej na Wydziale Fizyki i Matematyki Stosowanej (po reorganizacji na Wydziale Fizyki). Moja praca badawcza w latach 1986 – 1999 głównie skoncentrowana była na technologii otrzymywania kryształów z grupy II-VI metodą Bridgema pod wysokim ciśnieniem oraz badaniach strukturalnych otrzymanych kryształów. W szczególności, wyhodowałem monokryształy roztworów stałych  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  (w pełnym zakresie składu  $x$ ) oraz domieszkowane monokryształy  $\text{ZnS}:\text{Cr}$ ,  $\text{ZnSe}:\text{Al}$ . Na otrzymanych kryształach prowadziłem badania strukturalne stosując metody dyfrakcji rentgenowskiej. Ważnym wynikiem tych prac było odkrycie w monokryształach  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$  politypów 4H(22), 6H(33), 8H(44) i 10H(55) oraz politypu 10H(55) w monokryształach  $\text{ZnSe}:\text{Al}$ . Nowo odkryte struktury politypowe były tematem mojej rozprawy doktorskiej, którą obroniłem 27.08.1996r. Po doktoracie kontynuowałem prace badawcze związane z hodowaniem kryształów związków z grupy II-VI i badaniem ich struktury. Zaowocowało to odkryciem kolejnego (dotąd nie obserwowanego) w kryształach  $\text{CdSe}$  politypu 4H(22). Równoległe do prowadzonych prac eksperymentalnych rozpocząłem obliczenia numeryczne rozkładów natężeń dyfrakcyjnych struktur politypowych charakteryzujących się silnym jednowymiarowym nieporządkiem. Projekt stworzenia użytecznego narzędzia, tj. programów do obliczeń rozkładów natężeń dyfrakcyjnych poprawnie opisujących takie struktury, narodził się już wcześniej w trakcie robienia doktoratu. Motywację stanowił tu niedostatek, w ówczesnej literaturze naukowej modeli teoretycznych pozwalających skutecznie opisywać rozkłady natężeń dyfrakcyjnych obserwowanych w przypadku bardziej złożonych struktur politypowych, w szczególności struktur o jednowymiarowym nieporządku. Wynikiem realizacji tego programu jest cykl prac składający się na określone przepisami ustawy osiągnięcie naukowe.

Poczynając od roku 1999 zakres moich badań naukowych poszerzył się o nową tematykę. Było to wynikiem nawiązania współpracy między Wydziałem Fizyki Politechniki

Warszawskiej i Zakładem Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Warszawskiego. W tym czasie zostałem zaproszony przez prof. Andrzeja Twardowskiego do prowadzenia w jego zespole badań nad nowymi materiałami tzw. 'kandydatami' dla spintroniki tj. półprzewodnikami półmagnetycznymi (DMS). W ramach tej współpracy uzyskałem dostęp do magnetometru typu SQUID umożliwiającego badania własności magnetycznych nowo otrzymanych związków. W tym okresie były to głównie półprzewodniki z grupy III-V domieszkowane jonami magnetycznymi. Ta tematyka była sukcesywnie rozszerzana w miarę nawiązywania przez nasz zespół współpracujący z kolejnymi ośrodkami naukowymi. W szczególności, na początku roku 2006 w wyniku nawiązania współpracy z prof. Ireną Kulszewicz-Bajer z Wydziału Chemii Politechniki Warszawskiej rozpocząłem badania dotyczące własności magnetycznych polimerów na bazie polianiliny. Nawiązana, również w tym samym czasie, współpraca z prof. Jerzym Janikiem z AGH w Krakowie zaowocowała badaniami własności magnetycznych nano-cząstek GaN:Mn otrzymanymi przy zastosowaniu nowych oryginalnych metod syntezy.

W konsekwencji intensyfikowania się mojej współpracy z Instytutem Fizyki Doświadczalnej Wydziału Fizyki UW od 3.03.2008 r. zostałem w nim zatrudniony na stanowisku specjalisty naukowo-technicznego. W tym okresie oprócz kontynuacji badań dotyczących własności magnetycznych DMS zacząłem zajmować się kolejną grupą materiałów, również potencjalnych kandydatów do zastosowania w spintronice. W szczególności były to nano-cząstki metali i materiały kompozytowe - półprzewodniki z nano wytrąceniami ferromagnetycznymi. W zakres moich badań weszły też tradycyjne półprzewodniki tj. krzem i german domieszkowane metalami przejściowymi. Domieszkowanie półprzewodników prowadzono w zespole prof. Zbigniewa Wernera z Instytutu Problemów Jądrowych w Świerku koło Otwocka stosując innowacyjną metodę wykorzystującą unikatowe działło plazmowe. Tu przypomnę, że w okresie kiedy jeszcze pracowałem w IPJ w Świerku, brałem czynny udział w uruchomieniu tego typu działła plazmowego i budowie aparatury diagnostycznej z powodzeniem użytych do implantacji krzemu i germanu.

W ostatnim okresie zakres mojej tematyki badawczej poszerzył się o badania dotyczące własności magnetycznych nano-cząstek. W ramach tej tematyki wykonuję zarówno pomiary eksperymentalne jak również biorę udział w obliczeniach modelowych super magnetyków.

## **5. Osiągnięcia naukowo-badawcze stanowiące podstawę postępowania habilitacyjnego**

Po uzyskaniu doktoratu moja działalność naukowa realizowana jest w zakresie kilku różnych tematyk naukowo-badawczych. W każdej z nich uzyskałem znaczące wyniki. Jako osiągnięcie naukowe wynikające z art. 16 ust 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.) wybrałem siedem jednotematycznych prac opatrzonych wspólnym tytułem. „*Obliczenia rozkładów natężeń dyfrakcyjnych złożonych struktur politypowych charakteryzujących się jednowymiarowym nieporządkiem*”. Sześć z pośród wybranych publikacji jest mojego wyłącznego autorstwa a w jednej z nich jestem głównym autorem.

### **5.1 Dane bibliograficzne**

**H1.** J. Gosk “Investigation of one-dimensionally disordered structures of  $A^{II}B^{VI}$  crystals by Monte Carlo technique. I. 3C/DS structure and 3C structure with different kinds of stacking faults.”, *Cryst. Res. Technol.* **35** (1) 101(2000).

**H2.** J. Gosk “Investigation of one-dimensionally disordered structures of  $A^{II}B^{VI}$  crystals by Monte Carlo technique. II. 2H Structure with different kinds of stacking faults”, *Cryst. Res. Technol.* **36** (2) 197 (2001).

**H3.** J. B. Gosk, M. J. Kozielski “Statistical Analysis of One- Dimensionally Disordered Structures of  $A^{II}B^{VI}$  Compounds”, *Ferroelectrics* **250** 191 (2001).

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na pomyśle przeprowadzenia analizy modelowej struktur politypowych przy użyciu symulacji komputerowych, napisaniu programów numerycznych, przeprowadzeniu obliczeń, interpretacji wyników oraz napisaniu publikacji. Mój udział procentowy oceniam na 80%.*

**H4.** J. B. Gosk “ Investigation of one-dimensionally disordered structures of  $A^{II}B^{VI}$  crystals by Monte Carlo technique III. 4H structure with different kinds of stacking faults”, *Cryst. Res. Technol.* **38** 160 (2003).

**H5.** B. J. B. Gosk “Monte Carlo Technique Investigation of One-Dimensional Disorder in Polytypes”, *Ferroelectrics*, **305** (2004) 149.

**H6.** J. B. Gosk “Simulation Technique in Analysis of One-Dimensional Disordered Structures”, *Philosophical Magazine*, **87** 2759 (2007).

**H7.** J. B. Gosk “Modelling diffraction patterns from one-dimensionally disordered structures of  $A^{II}B^{VI}$  crystals by Monte Carlo technique III. 6H structure with different kinds of stacking faults”, *Cryst. Res. Technol.* **38** 160 (2010).

Publikacje **H3**, **H5**, **H6**, które ukazały się w specjalnych numerach *Ferroelectrics* i *Philosophical Magazine* przeszły pełny proces recenzowania.

## **5.2. Omówienie celu naukowego prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania**

### **Wstęp**

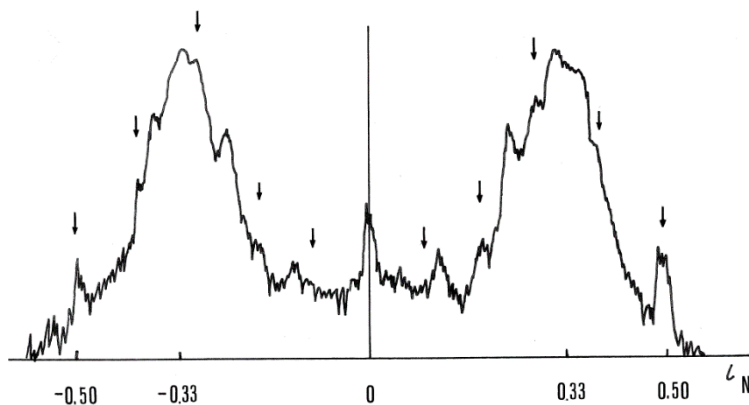
ZnS, SiC i CdI<sub>2</sub> są rekordzistami pod względem liczby zaobserwowanych w nich politypów. Wymienione związki znane są z tego, że obserwuje się w nich dużą gęstość błędów ułożenia warstw (dalej skrótowo oznaczanych SFs od angielskiego *stacking faults*) dochodzącą do 25% i więcej. Są to błędy ułożenia warstw rozmieszczone w sposób przypadkowy (*random distribution*) jak również błędy wykazujące duży stopień uporządkowania/skorelowania (*non-random distribution*) (Sebastian 1994). Dość wcześnie tj. poczynając od lat czterdziestych rozwijano teorie dyfrakcji rentgenowskiej struktur politypowych zawierających przypadkowe błędy ułożenia warstw (*random SFs*). Struktury o dużej gęstości SFs nazwano strukturami o jednowymiarowym nieporządku (ODDS od *one-dimensionally disorder structures*). Generalnie struktury te zbudowane są z takich samych warstw ułożonych regularnie kolejno, jedna na drugiej (Trigunayat 1991). Warstwy posiadają porządek strukturalny; mają dobrze zdefiniowane dwie stałe sieciowe w płaszczyźnie, natomiast obecność błędów ułożenia warstw usuwa okresowość w kierunku prostopadłym do warstw. Niestety, teorie opisujące zjawisko dyfrakcji struktur politypowych z błędami ułożenia warstw odniosły tylko częściowy sukces. Generalnie rozpatrywano w nich błędy przypadkowe jednego typu, zakładano małą gęstość ich występowania, ograniczano się do politypów podstawowych/bazowych tj. tych o najmniejszym okresie: 2H, 3C, 4H i 6H.

Drugi typ błędów ułożenia warstw (*non-random SFs*) najczęściej ma miejsce, kiedy zachodzi przejście fazowe jednej struktury politypowej, przy udziale błędów ułożenia warstw, w inną strukturę politypową (Sebastian 1994, Boule 2013). Przykładowo, jeżeli w wyniku transformacji kryształ zmienia strukturę 2H (...ABAB...) na strukturę 6H (...ABCACB...) to przechodzi przez wiele nieuporządkowanych stanów, które w przypadku powolnej przemiany mogą być ‘zamrożone’ (*arrested*) i badane metodami dyfrakcji rentgenowskiej. Te

‘przejściowe’ nieuporządkowane struktury charakteryzują się silnie rozmytymi i zachodzącymi na siebie refleksami dyfrakcyjnymi, do których nie można stosować teorii obowiązujących dla struktur z błędami przypadkowymi. Od ponad siedmiu dekad transformacje politypowe są przedmiotem dużego zainteresowania zarówno eksperymentatorów jak i teoretyków. Dla wyjaśnienia mechanizmów odpowiedzialnych za występowanie transformacji strukturalnych zachodzących przy udziale błędów ułożenia warstw postulowano wiele modeli teoretycznych. Tu najczęściej natykano się na zasadniczy problem. Dla weryfikacji postulowanych modeli w oparciu o dostępne dane z pomiarów dyfrakcyjnych należy dysponować stosownym narzędziem tj. metodą liczenia rozkładów natężeń dyfrakcyjnych struktur o jednowymiarowym nieporządku. Niestety w literaturze występował niedostatek metod obliczeniowych, które pozwalałyby liczyć rozkłady natężeń dyfrakcyjnych dla dowolnego politypu, dowolnego typu błędu, więcej niż jednego typu błędów, oraz dowolnego postulowanego rozkładu SFs. Pomimo stosowania wielu założeń upraszczających obliczenia rozkładów natężeń dyfrakcyjnych dla struktur ‘przejściowych’ transformacji politypowych okazały się niezwykle trudne. Częściowy sukces osiągnięto jedynie w przypadku struktur bazowych 2H, 3C. Przykładowo w obliczeniach zakładano, że tylko jeden typ błędów ułożenia warstw bierze udział w transformacji; w kilku nielicznych przypadkach uwzględniono jednoczesną obecność błędów typu wzrostu i deformacyjnego. Dla każdego politypu wyjściowego i końcowego transformacji oraz każdego typu błędu obliczenia należało wykonać osobno. W prezentowanych pracach ograniczano się głównie do obserwacji/obliczania zmian, którym ulegają poszczególne refleksy danej struktury pod wpływem obecności SFs, tj. analizowano przesunięcia, poszerzenia, zmiany natężenia refleksów oraz ich asymetrię. W przypadku większej gęstości błędów tj. dla struktur przejściowych transformacji politypowych rozmycie refleksów powoduje ich nakładanie się oraz obecność silnego tła. W takich przypadkach rozkłady natężeń dyfrakcyjnych powinny być liczone w pełnym zakresie kątów niezbędnym do porównania z danymi eksperymentalnymi i nie można się ograniczać, jak to najczęściej robiono, do badania jedynie zmian wyżej wymienionych parametrów.

Po raz pierwszy ze zjawiskiem politypizmu zetknąłem się po rozpoczęciu pracy w zespole prof. Mariana Kozielskiego na Politechnice Warszawskiej. Warto zauważyć, że mimo faktu odkrycia zjawiska politypizmu ponad wiek temu (Baumhauer 1912 a, 1912b) nadal czeka ono na pełne swoje wyjaśnienie. Dostęp do wysokociśnieniowej, unikatowej aparatury do otrzymywania kryształów i aparatury do pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej umożliwił mi otrzymanie monokryształów półprzewodnikowych z grupy  $A^{II}B^{VI}$  oraz przeprowadzenie na nich badań strukturalnych. W wyhodowanych monokryształach roztworów stałych  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  oraz monokryształach  $ZnSe:Al$  i  $ZnS:Cr$  odkryłem politypy: 4H(22), 6H(33), 8H(44), 10H(55) i 3C/DS. Rozkłady natężeń dyfrakcyjnych większości badanych kryształów nie można było poprawnie opisać w oparciu o istniejące teorie dyfrakcji rentgenowskiej struktur z błędami ułożenia warstw. Na podobne problemy wskazywali dużo wcześniej inni autorzy. Dotyczy to w szczególności kryształów  $ZnS$  (Farkas-Jahnke 1973 a, Pałosz 1976 a).

Generalnie, na większości dyfraktogramów kryształów  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ ,  $ZnSe:Al$  i  $ZnS:Cr$  obserwowałem jednoczesną obecność refleksów kilku różnych struktur politypowych. Najczęściej było to współwystępowanie dwóch, trzech lub czterech różnych politypów (Gosk 1994 a). Część refleksów była silnie poszerzona (Gosk 1990). O ile w kryształach  $ZnS:Al$  mogłem zaobserwować samodzielnie występujący polityp 10H(55), o tyle nie udało się to w kryształach  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ . Słabe refleksy tej struktury zawsze współwystępowały z dużo silniejszymi refleksami innych politypów, głównie była to struktura 3C/DS (rys. 1). W kryształach  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  politypy 8H i 10H zawsze współwystępował wraz ze strukturą 3C/DS.



Rys. 1. Krzywa fotometryczna rentgenogramu próbki 311/4EW kryształu  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  otrzymanego przy wydłużonym czasie naświetlania. Mniejsze maksima (zaznaczone strzałkami) odpowiadają położeniom refleksów struktury 10H.

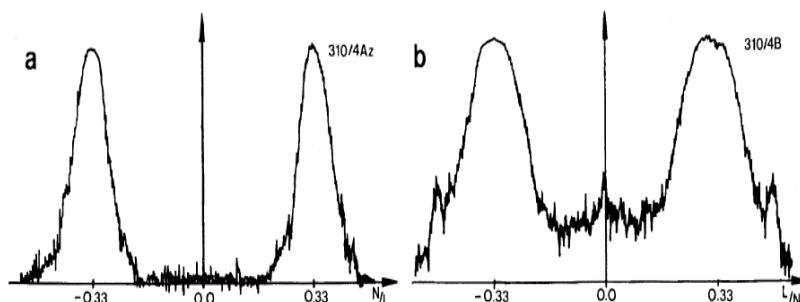
Generalnie, najczęściej struktura 3C/DS w monokryształach grupy  $A^{II}B^{VI}$  współwystępuje z innymi politypami. Jeżeli na dyfraktogramach zawierających refleksy struktury 3C/DS refleksy współwystępujących politypów są silne i ostre to takie dyfraktogramy nie są trudne w analizie. Niestety w kryształach  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  były to nieliczne przypadki. Struktura 3C/DS charakteryzuje się dwoma symetrycznymi względem płaszczyzny zerowej, silnie rozmytymi oraz nachodzącymi na siebie refleksami położonymi blisko/lub w położeniach refleksów bliźniaków 3C (rys. 2). W obecności silnych i rozmytych refleksów 3C/DS analiza słabych refleksów struktur: 8H(44) i/lub 10H(55) jest dużo trudniejsza. Szczególnie niełatwo jest odpowiedzieć na pytanie: *czy za słabe refleksy nakładające się na te silniejsze od struktury 3C/DS odpowiedzialne są politypy 8H lub/i 10H czy też odwrotnie, jest to rezultat specyficznego rozkładu błędów ułożenia warstw w tejże strukturze 3C/DS?* Jeżeli dodatkowo politypy 8H i 10H zawierają nawet niewielką ilość błędów ułożenia warstw to ich najslabsze refleksy zanikają, podczas gdy natężenia silnych refleksów ulegają znacznym zmianom, co w przypadku współwystępowania z 3C/DS jeszcze bardziej komplikuje analizę takich dyfraktogramów. Tak więc znalezienie odpowiedzi na powyższe pytanie było motywacją do przeprowadzenia obliczeń modelowych rozkładów natężeń dyfrakcyjnych struktury 3C/DS. Zastosowana w pracy H1 metoda obliczeń natężeń dyfrakcyjnych jest bardzo uniwersalnym narzędziem mającym zastosowanie nie tylko do struktury 3C/DS, ale do dowolnego politypu. Wyniki prac H1-H7 pokazują jej uniwersalność i skuteczność w obliczeniach zmian rozkładów natężeń dyfrakcyjnych struktur przejściowych transformacji politypowych. Jej ważność i wyższość nad metodami konwencjonalnymi tj. rozwiązaniami klasycznymi (analitycznymi) jest oczywista w przypadku politypów o dużym okresie.

### **Struktura 3C/DS [H1].**

Pojedynczy błąd wzrostu w strukturze 3C oznacza obecność warstwy heksagonalnej dzielącej kryształ na dwa bliźniaki ...ccccchcccc... (notacja 'hc'). Dla niezerowego prawdopodobieństwa występowania błędów wzrostu następuje podział jednorodnego bloku warstw kubicznych na mniejsze bloki tj. ...ccccchccccchccc... . Prowadzi to do sekwencji 'zig-zag' Ramsdella oraz odpowiadającego mu w zapisie Żdanowa ciągu liczb ... $n_{n+1}n_{n+2}n_{n+3}n_{n+4}$ .... . W przypadku braku okresowego powtarzania się liczb w sekwencji, możliwe jest jedynie podanie rozmiarów bloków kubicznych i ich rozkładu statystycznego. Struktury o jednowymiarowym nieporządku, które można opisać powyższym ciągiem oznaczono symbolem DS (*disordered structures*). Wstępne obliczenia rozkładów natężeń dyfrakcyjnych struktur DS dla parametru heksagonalności w zakresie  $0.05 \leq \alpha_h \leq 0.5$  wykonał Pałosz (1976 a 1976 b). Modelowa sekwencja 200-250 warstw składała się z bloków kubicznych o liczbie warstw niewiele różniących się od średniej liczby warstw bloku ( $\langle n_i \rangle = 1/\alpha_h$ ). Dla parametru  $0.10 \leq \alpha_h \leq 0.33$  rozkłady charakteryzowały się obecnością rozmytych i nakładających się na siebie refleksów zgrupowanych w pobliżu regularnych położeni refleksów struktur bliźniaków 3C; rozmycie refleksów i tło rosły wraz z rosnącą wartością  $\alpha_h$ . Z drugiej strony struktury charakteryzujące się dwoma poszerzonymi refleksami



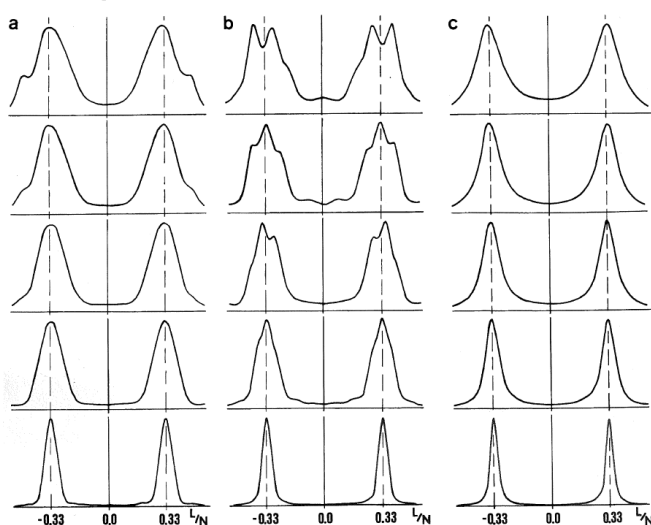
dyfrakcyjnymi w położeniach odpowiadających regularnym położeniom refleksów bliźniaków 3C były często obserwowane w kryształach  $A^{II}B^{VI}$  (Ebina 1967, Pałosz 1975, Gosk 1990, 1994). Struktury te oznaczono symbolem 3C/DS. Przykładowe krzywe fotometryczne struktur 3C/DS obserwowanych w monokryształach  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  przedstawia rysunek 2.



Rys. 2. Krzywe fotometryczne kryształów  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  mierzone wzdłuż osi 10.L sieci odwrotnej. a) Próbka nr 310/4Az, struktura 3C/DS. b) Próbka nr 310/4B, struktura 3C/DS+2H.

Samodzielnie występujące struktury 3C/DS w kryształach ZnS udało się zaobserwować w pracy Ebiny i Takahashego (Ebina 1967). Dla jednej z grup kryształów silnie rozmyte i zachodzące na siebie piki z maksymami w  $L/N \cong \pm 0.33, \pm 0.66$  autorzy potrafili w miarę poprawnie opisać gładką krzywą teoretyczną (Paterson 1952) dla zadanej heksagonalności  $\alpha_h = 0.35$ ; wartości heksagonalności  $\alpha_h \sim 0.33$  odpowiadają średnio dwie warstwy kubiczne rozdzielane jedną warstwą heksagonalną. Dla  $0.25 \leq \alpha_h \leq 0.35$  modelowe rozkłady natężeń dyfrakcyjnych policzone przez Pałosza znacznie różniły się od tych obserwowanych przez Ebinę i Takahashego. Różniły się też one od tych obserwowanych w kryształach  $Zn_{1-x}Cd_xSe$  (rys. 1, 2). Wyjaśnienie tej sytuacji podaję w artykule **H1**.

W dotychczasowych pracach do charakteryzacji struktury 3C/DS stosowano jedynie jeden parametr - mianowicie heksagonalność. Z drugiej strony wiadomo, że tą samą wartość heksagonalności mogą mieć sekwencje warstw  $\dots n_1n_2n_3n_4\dots$  (zapis w notacji Zdanowa) opisane bardzo różnymi funkcjami częstości  $P(j)$  (Rushitz 1983). Wobec tego, w naturalny sposób pojawia się pytanie: jak dla wybranej wartości heksagonalności  $\alpha_h$  rozkład natężenia dyfrakcyjnego zależy od funkcji częstości  $P(j)$ . To zagadnienie jest tematem pierwszej części artykułu **H1**. W pracy policzono rozkłady natężeń dyfrakcyjnych stosując trzy istotnie różniące się między sobą funkcje częstości (*Model I*, *Model II* i *Model III*). Dodatkowo wprowadzono pewne modyfikacje *Modelu I* i *Modelu II*. Rysunek 3 ilustruje wybrane wyniki obliczeń rozkładów natężeń dyfrakcyjnych przedstawione w artykule **H1**.



Rys. 3. Rozkłady natężeń dyfrakcyjnych policzone wzdłuż osi sieci odwrotnej 10.L dla struktury 3C/DS. Linie przerywane oznaczają położenie refleksów struktur bliźniaczych 3C. Wartość heksagonalności poczynając od najmniejszej w dolnym wierszu rośnie do największej w górnym wierszu:  $\alpha_h = 0.10, 0.20, 0.25, 0.29, 0.33$  a) *Model I*,  $p=0.5, R=2/\alpha_h$  b) *Model II*;  $a=1, b=2/\alpha_h-1$ . c) *Model III*.

Prezentowane w artykule **H1** wyniki obliczeń potwierdziły istnienie spodziewanej zależności rozkładu natężenia dyfrakcyjnego od wartości heksagonalności i wykazały istnienie istotnej zależności rozkładu natężenia od funkcji częstości. Jak wynika z rysunku 3 wzrost  $\alpha_h$

proceeds to a large broadening of two, symmetric with respect to the zero layer, reflections and increase in  $t\Delta$ ; shape of peaks and  $t\Delta$  significantly depend on frequency. The largest broadening of reflections is given by *Model I*. For this model and values of hexagonality close to  $\alpha_h=0.29$  on the external slopes of peaks 'arms' appear, which for further increasing  $\alpha_h$  pass into two distinct peaks with maxima in positions corresponding to positions of reflections 10.  $\bar{1}$  and 10.1 of structure 2H. The least smooth curves of intensity distribution of diffraction peaks are given by *Model II*; additional maxima and arms on the slopes of two broadened reflections with maxima near  $L/N \sim \pm 0.33$  begin to appear already for  $\alpha_h > 0.2$ . For  $\alpha_h = 0.33$  we observe the splitting of two main reflections. The most regular curves are obtained for *Model III*; in the whole range  $0 \leq \alpha_h \leq 0.33$  we observe only two maxima.

The first part of work **H1** broadly discusses the results of calculations of model structures 3C/DS for  $\alpha_h \leq 0.25$ . In particular, an important result was obtained. It was shown, that (even for a relatively small value of hexagonality) in the case when the structure is built from blocks of layers of cubic layers with a number of layers slightly different from the average number of layers in the block, this can lead to irregular curves of intensity distribution of diffraction peaks (fig. 3 from work **H1**). Remember, that such distributions of diffraction peaks suggested preliminary calculations from the cited work of Pałosa (1979 a).

For all considered cases of structure 3C/DS no distinct additional peak was observed in the position  $L/N = 0$ . It follows from this, that for three small, but distinct reflections in positions  $L/N = 0, \pm 0.5$ , accompanying the reflections of structure 3C/DS (fig. 2 b), the responsible one is coexisting with it structure 2H. This confirms also the correctness of the conclusion about coexistence of structures 2H and 3C/DS (Ebina 1967) in ZnS crystals.

### ***Struktura 3C z różnego typu błędami ułożenia warstw [H1]***

The second part of work H1 is devoted to calculations of intensity distributions of diffraction peaks of structure 3C containing separately each of the three different types of layer arrangement errors. In order to perform calculations, which would be treated as special cases, for which solutions are given in the literature, and in particular to consider both types of errors, i.e. accidental and non-accidental, I used the idea of the frequency function  $P(j)$  (Rushitz 1983). The function  $P(j)$  gives the probabilities of occurrence of successive layer arrangement errors at a distance  $j$  layers from each other. The most general form of the frequency function, which I proposed and used in the cycle of works, contains four parameters (*Model 3*). The calculations were performed using the two-parameter *Model 1* and the three-parameter *Model 2*.

Remember, that intensity distributions of diffraction peaks for structures of transition transformations f.c.c.  $\rightarrow$  h.c.c. (Pandey 1986 a, 1986 b) with the participation of deformation errors were described by a simplified model assuming preferred occurrence of SFs at a minimal distance of two layers ( $R=2$ ) from each other, during the phase transition  $3C \rightarrow 6H$  which requires the participation of errors at a distance  $R=3$ . Both cases can be described using a simple two-parameter function of frequency  $P(j)$  (*Model 1* from work **H1**). The model assumes a strong 'repulsion' of SFs at a distance  $j < R$  and their occurrence with the same probability for  $j \geq R$ . The analytical solution assuming that the transition  $2H \rightarrow 6H$  occurs with the participation of errors of the type of displacement (LDSF or *layer displacement stacking faults*) was given by Pandey (1980a, 1980b). In the calculations the authors assumed, that the probability of occurrence of the next error at a distance smaller than three layers is equal to  $\alpha = 0$  and is constant for  $j \geq 3$ . If we assume, that the probability of occurrence of an error in the layer  $j = R$  is different from the probability of occurrence of an error in layers with  $j > R$  then we obtain a three-parameter *Model 2*. The analytical solution for a particular case, i.e.  $R=3$  describing intensity distributions of diffraction peaks of transition structures  $2H \rightarrow 6H$  in  $Zn_xCd_{1-x}S$  was given by Sebastian (1983). If we additionally reject the assumption of a strong interaction between the nearest layer arrangement errors, then we obtain a more realistic

czteroparametryczny *Model 3*. W obliczeniach analitycznych założenie o nieskończenie silnym oddziaływaniu wynikało z istniejących trudności matematycznych. Naturalnie te trudności nie występują w obliczeniach przy zastosowaniu symulacji komputerowych. Funkcja częstości  $P(j)$  dla *Model 3* stosowana w cyklu prac ma postać:

$$\begin{aligned} P(j) &= \gamma (1-\gamma)^{j-1} && \text{dla } j < R \\ &= \beta (1-\gamma)^{R-1} && \text{dla } j = R \\ &= \alpha (1-\beta) (1-\gamma)^{R-1} (1-\alpha)^{j-R-1} && \text{dla } j \geq R \end{aligned}$$

Oczywiście, *Model 3* zawiera jako przypadki szczególne *Model 1* i *Model 2*; dla  $\alpha = \beta = \gamma$  otrzymujemy przypadek występowania błędów przypadkowych, dla  $\gamma = 0$ ,  $\alpha = \beta$  (*Model 1*) będzie to model silnego odpychania dla  $j < R$ , podczas gdy dla  $\gamma > \alpha = \beta$  mamy silne ‘przyciąganie’ SFs. Tak więc, *Model 3* przy niewielkiej liczbie parametrów obejmuje praktycznie wszystkie przypadki przedstawionych w literaturze rozwiązań analitycznych, które wykorzystywano do opisu rozkładów natężeń dyfrakcyjnych struktur przejściowych transformacji politypowych.

Obliczenia rozkładów natężeń dyfrakcyjnych dla przypadkowych błędów ułożenia warstw i trzech różnych typów SFs przedstawione w pracy **H1** potwierdziły poprawność wcześniejszych wyników obliczeń uzyskanych metodami analitycznymi. Należy mieć jednak na uwadze fakt, że zdecydowana większość tych obliczeń obowiązuje jedynie dla małych gęstości SFs. Tak więc w pracy **H1** pokazano, że dla małych wartości prawdopodobieństwa wystąpienia błędów wzrostu obserwuje się jedynie poszerzenie refleksów struktury 3C, podczas gdy błędy deformacyjne prowadzą do poszerzenia refleksów oraz ich przesunięcia i asymetrii. Podobnie, obecność w strukturze 3C błędów typu ‘extrinsic’ prowadzi do poszerzenia, asymetrii i przesunięcia refleksów. Przy czym dla błędów typu ‘extrinsic’ refleksy ulegają przesunięciu w kierunku warstwy zerowej, a więc w kierunku przeciwnym do tego wynikającego z obecności błędów deformacyjnych. Dla błędów wzrostu i  $\alpha \geq 0.9$  praktycznie należy raczej mówić o strukturze 2H zawierającej błędy wzrostu ( $\alpha = 0.1$ ). Policzony rozkład natężeń dyfrakcyjnych dla struktury 2H z błędami wzrostu ( $\alpha = 0.1$ ) pokazał, że refleksy 10.  $\bar{1}$  i 10.1 są poszerzone około dwukrotnie silniej niż refleks 10.0; nie obserwujemy tu ani asymetrii ani przesunięcia refleksów.

W dalszej części pracy **H1** przedstawiono obliczenia zmiany rozkładów natężeń dyfrakcyjnych transformacji zachodzących przy udziale przypadkowych i nieprzypadkowych błędów ułożenia warstw. Dla błędu typu wzrost bardziej szczegółowo omówiono rezultaty obliczeń dla transformacji 3C→4H ( $R=1$ ) i 3C→8H(44) ( $R=4$ ). W szczególności zwrócono uwagę na krzywe rozkładu natężeń, na których współwystępują refleksy struktur 8H(44) i 3C. Otrzymujemy je w *Modelu 3* i *Modelu 2* dla parametrów:  $\alpha \geq 0.1$  i  $\beta \geq 0.7$ . Przy czym prawdopodobieństwo  $\gamma \neq 0$  (*Model 3*) skutkuje występowaniem błędów wzrostu w blokach warstw o strukturze 8H(44).

Dla przypadkowych błędów deformacyjnych ( $R=1$ ) i  $\alpha \rightarrow 1$  nie uzyskuje się nowej struktury (jest to słuszne dla wszystkich politypów) natomiast dla  $R > 1$  struktura końcowa jest różna od struktury wyjściowej. W pracy przedstawiono wyniki obliczeń modelowej transformacji 3C→2H. W obliczeniach rozważono dwa interesujące przypadki  $\alpha > \beta$  i  $\alpha < \beta$ . I tak, dla  $\beta \geq 0.7$  i  $\alpha \leq 0.1$  ma miejsce współwystępowanie refleksów struktur 3C i 2H, podczas gdy dla  $\alpha \geq 0.7$  i  $\beta \leq 0.1$  na rozkładach natężeń dyfrakcyjnych występują jedynie refleksy struktury 9R.

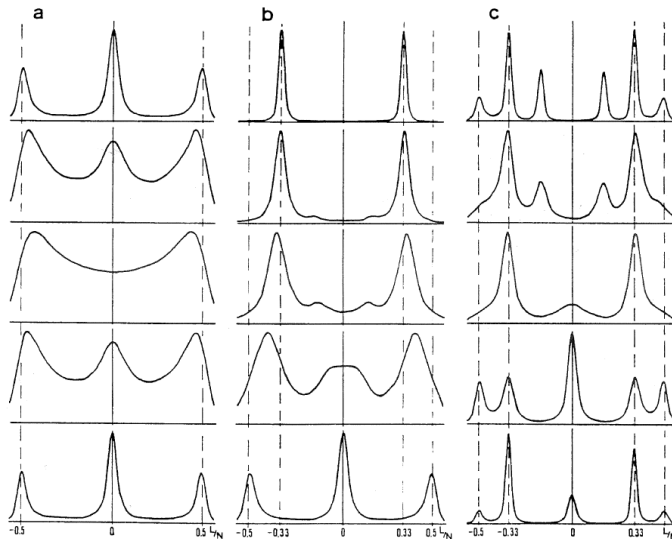
W literaturze dotyczącej błędów typu ‘extrinsic’ istniały kontrowersje co do tego czy kolejny błąd tego typu może wystąpić jeden po drugim, czy dopiero w drugiej kolejnej warstwie. Analityczne obliczenia rozkładów natężeń dyfrakcyjnych dla tych błędów okazały się wyjątkowo trudne. W pracy **H1** policzono rozkłady natężeń dyfrakcyjnych dla obu

rozważanych przypadków. W rezultacie pokazano, że dla  $R=2$  obserwujemy zmiany rozkładów natężeń dyfrakcyjnych struktur przejściowych transformacji między strukturami bliźniaczymi 3C, natomiast dla  $R=1$  i  $\alpha=\beta$  dla struktur przejściowych transformacji  $3C \rightarrow 9R$ .

### **Struktura 2H z różnego typu błędami ułożenia warstw [H2].**

W kolejnej pracy cyklu **H2** przedstawiono rezultaty obliczeń rozkładów natężeń dyfrakcyjnych dla struktury 2H z błędami ułożenia warstw typu: wzrostu, deformacyjnego, ‘extrinsic’ i LDSF. Rozważono przypadkowe i nieprzypadkowe błędy ułożenia warstw. Zaprezentowano wybrane wyniki obliczeń rozkładów natężeń dyfrakcyjnych dla struktur przejściowych transformacji od struktury wyjściowej 2H z udziałem każdego z typów SFs. Na rysunku 4 przedstawiam wyniki przykładowych obliczeń rozkładów natężeń dyfrakcyjnych zaczerpnięte z pracy **H2**.

Rozkłady natężeń dyfrakcyjnych dla tzw. bazowych struktur politypowych zawierających przypadkowe błędy ułożenia warstw jako najprostsze do policzenia były przedmiotem wczesnych prac teoretycznych. Pierwsze obliczenia dotyczące błędów wzrostu i błędów deformacyjnych ukazały się w pracach: Wison (1942), Christian (1945), Greves (1954), Warren (1959) i kolejno Lele (1967) i Michalski (1988 a, 1988 b). Należy tu podkreślić, że w obliczeniach stosowano wiele uproszczeń; przykładowo zakładano małe prawdopodobieństwa wystąpienia błędów. Generalnie ograniczano się jedynie do obliczenia czynnika S(HK.L) (Farkas-Jahnke 1973), chociaż wiadomo, że porównanie rezultatów obliczeń z wynikami eksperymentalnymi wymaga uwzględnienia wszystkich czynników wpływających na kształt krzywych rozkładów natężeń dyfrakcyjnych (Boulle 2010). Uwzględnienie tych czynników, w szczególności: czynnika strukturalnego warstwy, czynnika Lorentza-polaryzacji oraz poszerzenia aparaturowego istotnie wpływają na wielkość i kształt refleksów dyfrakcyjnych. Rozkłady natężeń dyfrakcyjnych policzone w pracy **H2** pozwoliły potwierdzić słuszność przewidywań wynikających z obliczeń analitycznych przedstawionych w cytowanych pracach. Przy czym w artykułach Lele (1967) i Michalskiego (1988 a 1988 b) jako główne rezultaty obliczeń podano wielkości: zmiany natężenia, poszerzenia, przesunięcia i asymetrie refleksów, nie liczone w nich natężenia w pełnym zakresie  $L/N$  dostępnym w eksperymencie.



Rys. 4 Rozkłady natężeń dyfrakcyjnych policzone dla osi 10.L sieci odwrotnej dla struktury 2H z błędami typu deformacyjnego. Krzywe przerywane reprezentują położenia refleksów bliźniaczych struktur 3C i struktury 2H. a) Błędy przypadkowe; Model 1,  $R=1$ . Idąc od dolnego wiersza w górę parametr  $\alpha$  przyjmuje wartości:  $\alpha=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ . b) Model 1,  $R=2$ . Analogicznie  $\alpha=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ . c) Model 1,  $R=2$ . Analogicznie  $\alpha=0.1, \beta=0.9; \alpha=0.1, \beta=0.7; \alpha=0.3, \beta=0.9; \alpha=0.7, \beta=0.3; \alpha=0.9, \beta=0.1$ .

W pierwszej części pracy omówiono wyniki obliczeń zmiany rozkładu natężeń dyfrakcyjnych struktury 2H zawierającej przypadkowe błędy ułożenia warstw dla  $0 \leq \alpha \leq 1$ ; dla każdego z czterech typów osobno. Krzywe modelowe policzone dla małych gęstości błędów ( $\alpha=0.1$ ) pokazały wyraźną zależność krzywych rozkładów natężeń od typu błędu. Dalej pokazano, że rosnący udział błędów typu wzrostu prowadzi do transformacji  $2H \rightarrow 3C$ ; odpowiednie rozkłady natężeń dyfrakcyjnych ( $\alpha \leftrightarrow (1 - \alpha)$ ) pokrywają się z tymi policzonymi

dla transformacji odwrotnej  $3C \rightarrow 2H$ . Przypadkowe błędy typu deformacyjnego nie prowadzą do nowej struktury; krzywe rozkładu natężeń mają taki sam kształt dla  $\alpha$  i  $1-\alpha$ . Wzrost gęstości błędów typu extrinsic prowadzi do transformacji  $2H \rightarrow 4H(22)$ . Dla  $\alpha$  o wartościach bliskich 0.5 podobnie jak dla błędów typu wzrostu i deformacyjnego obserwujemy rozkład natężenia dyfrakcyjnego z dwoma maksimumami w pobliżu  $L/N = \pm 0.33$ ; natężenie dla  $L/N = 0$  jest tu jednak około dwukrotnie mniejsze niż dla przypadku błędów typu wzrostu i deformacyjnego. Bardzo charakterystyczna dla tej transformacji jest obecność, poza zakresem  $0.4 < \alpha < 0.6$ , ostrego refleksu 10.0. Dla  $\alpha < 0.7$  znikają refleksy w położeniach  $L/N \sim \pm 0.5$ . Podobnie zmienia się refleks 10.0 w obecności błędów typu LDSF i extrinsic. Wyróżniająca dla błędów LDSF, w stosunku do błędów typu extrinsic, jest obecność (w pełnym zakresie  $0 \leq \alpha \leq 1$ ) ostrych refleksów 10.1 i 10.1.

Jeżeli chodzi o błędy nieprzypadkowe to w artykule H2 bardziej szczegółowo rozpatrzono transformacje politypowe, które były przedmiotem wcześniejszych kontrowersji. Transformacja  $2H \rightarrow 4H$  może zachodzić nie tylko przy udziale błędów extrinsic, ale również osobno przy udziale błędów wzrostu ( $R=2$ ) i błędów przemieszczenia ( $R=4$ ). Policzone rozkłady natężeń dyfrakcyjnych dla tych trzech przypadków pokazały silną zależność kształtu krzywych rozkładu natężeń od rodzaju błędu przy udziale którego ona zachodzi. Podobna sytuacja występuje w przypadku transformacji  $2H \rightarrow 6H(33)$ . Warto tu zauważyć, że transformację  $2H \rightarrow 6H(33)$  obserwowano w kryształach: SiC, ZnS,  $Zn_xCd_{1-x}S$  i  $Zn_xMn_{1-x}S$ . Analityczne rozwiązania dla rozkładów natężeń dyfrakcyjnych transformacji  $2H \rightarrow 6H(33)$  zachodzącej przy udziale błędów typu deformacyjnego i preferowanej odległości między nimi równej trzy warstwy podali (Pandey 1980 a, 1980 b, 1980 c, Sebastian 1983, 1987, Kabra 1989). Ta sama preferowana odległość  $R=3$  prowadzi do transformacji  $2H \rightarrow 6H(33)$  przy udziale błędów LDSF. Policzone w pracy H2 krzywe modelowe rozkładów natężeń dla struktur przejściowych transformacji zachodzącej osobno z udziałem każdego z tych błędów pokazały ich wyraźną zależność od rodzaju błędu. W pracy H2 przedstawiono również obliczenia i dyskusję przypadków transformacji politypowych, dla których ze względu na trudności matematyczne nie przedstawiono stosownych rozwiązań w literaturze.

### ***Analiza struktur o jednowymiarowym nieporządku związków $A^uB^v$ na przykładzie struktury 4H(22) z błędami deformacyjnymi [H3].***

Według Jagodzińskiego (1949 a 1949 b) w strukturze obserwujemy wpływ  $s$  warstw ('Reichweite'  $s$ ), jeżeli pozycja dowolnej warstwy w strukturze wynika z pozycji  $s$  warstw ją poprzedzających. W tym podejściu opis SFs w strukturze o danym  $s$  wymaga wprowadzenia  $2^{s-2}$  parametrów. Tak więc,  $s=3$  wymaga dwóch niezależnych prawdopodobieństw  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$ , które reprezentują prawdopodobieństwa pojawienia się warstw typu  $h$  lub  $c$  odpowiednio po warstwach  $h$  i  $c$ . Te dwa prawdopodobieństwa definiują ułożenie warstw dla wszystkich struktur o  $s=3$ . Doskonalej strukturze 4H(22) odpowiadają  $\alpha_1=0$  i  $\alpha_2=0$ , podczas gdy  $\alpha_1=1$  i  $\alpha_2=0$  strukturze 2H, natomiast  $\alpha_1=0$  i  $\alpha_2=1$  strukturze 3C. Całkowicie nieuporządkowaną strukturę daje  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.5$ . Prawdopodobieństwa  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  niewiele różniące się od zera prowadzą do prostego modelu struktury 4H(22) z błędami typu wzrostu.

Dla danej struktury Reichweite  $s$  można określić gdy znamy odpowiadające jej sekwencje warstw. Do tego celu mogą być wykorzystane pomiary HREM, co ilustruje rysunek 5. W pracy Kozielskiego (1999) podano zapis dłuższych sekwencji warstw struktur: i) ZnS:Al – kryształ nr. 201/1 (175 warstw), ii) ZnS – kryształ nr 050/2 (145 warstw) uzyskanych z pomiarów HREM. Trzeci artykuł cyklu H3 przedstawia szczegółową analizę powyższych struktur z wykorzystaniem symulacji komputerowych będących podstawą obliczeń rozkładów natężeń dyfrakcyjnych struktur ODDS stosujących metodę Monte Carlo (H1, H2). Poniżej podaję zapis sekwencji warstw analizowanej struktury nr 201/1 w notacji 'hc' i Zhdanowa:





odwrotne  $3C \rightarrow 4H(22)$  i  $2H \rightarrow 4H(22)$  zgodnie z wynikami prac **H1**, **H2** zachodzą przy udziale nieprzypadkowych błędów ułożenia warstw. Dla obu transformacji odwrotnych wymagana preferowana odległość wystąpienia błędów wynosi dwie warstwy  $R=2$ . Jak wynika z trzeciej kolumny rysunku 7 jednoczesna obecność błędów typu  $c$  i  $h$  prowadzi do rozkładów natężeń dyfrakcyjnych różnych od tych w kolumnie pierwszej i drugiej rysunku 7.

Jak pokazano wcześniej w artykule **H3** dwuparametryczny model Jagodzińskiego bazujący na prawdopodobieństwach  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  jest zbyt ubogi by opisać struktury  $4H(22)$  kryształów ZnS:Al. Przypomnijmy, poprawny opis sekwencji warstw struktury nr 201/1 uzyskano zakładając obecność błędów deformacyjnych w strukturze  $4H(22)$ . Praca H4 przedstawia obliczenia zmiany rozkładów natężeń dyfrakcyjnych odpowiadające rosnącej gęstości w strukturze  $4H(22)$  błędów przypadkowych typu: deformacyjnego, LDSF i extrinsic. Obliczenia potwierdziły wnioski wynikające z wcześniejszych prac (zauważmy, należy je porównać jedynie z wynikami rozwiązań analitycznych obowiązujących dla małej gęstości błędów przypadkowych). I tak stosunkowo małej zawartości błędów  $\alpha=0.1$  każdy typ błędu prowadzi do całkowicie odmiennych zmian dotyczących: przesunięcia, poszerzenia, asymetrii i zmiany natężenia refleksów oraz wielkości tła. Dalej, rosnąca zawartość błędów przypadkowych ( $R=1$ ), zarówno typu deformacyjnego jak i typu LDSF, nie zmienia struktury  $4H(22)$ . O ile w przypadku błędów deformacyjnych rozkłady natężeń dyfrakcyjnych dla  $\alpha$  i  $1-\alpha$  są takie same, to w przypadku błędów typu LDSF taka prawidłowość nie występuje. Rosnąca zawartość przypadkowych błędów typu extrinsic prowadzi do zmiany struktury  $4H(22) \rightarrow 2H$ .

Poza praktycznie jedną pracą, w której Greves (1952) rozpatrywał bardzo szczególne przypadki występowania nieprzypadkowych błędów ułożenia warstw w strukturach  $4H(22)$  i  $6H(33)$ , w literaturze brakuje prac poświęconych strukturze  $4H(22)$  zawierającej błędy nieprzypadkowe. W artykule **H4** przedstawiono obliczenia rozkładów natężeń dyfrakcyjnych dla struktury  $4H(22)$  zawierającej nieprzypadkowe błędy ułożenia warstw dla czterech typów błędów ułożenia warstw. W szczególności przedstawiono wyniki obliczeń modelowych dla parametru  $R=2$  dla trzech wybranych typów błędów wzrostu. Dla rosnącej zawartości błędów typu  $c$  obserwujemy transformację  $4H(22) \rightarrow 6H(33)$ , podczas gdy dla błędu wzrostu typu  $h$  jest to transformacja  $4H(22) \rightarrow 9R^+ + 9R^-$ . Z kolei, jeżeli przyjmiemy jednoczesne i równe prawdopodobieństwa wystąpienia błędów typu  $c$  i  $h$ , to otrzymamy zmiany rozkładów natężeń w modelowej transformacji  $4H(22) \rightarrow 12R^+ + 12R^-$ .

Kolejno w pracy H4 pokazano, że dla błędów typu deformacyjnego i LDSF, zarówno przypadkowych ( $R=1$ ) jak i nieprzypadkowych (przy preferowanej odległości ich występowania równej  $R=2$ ), nie obserwuje się transformacji do nowej fazy. Zmiany rozkładów natężeń dyfrakcyjnych istotnie różnią się w zależności od typu błędów jak i wartości  $R$ . Dla nieprzypadkowych błędów deformacyjnych ( $R=2$ ) rozkłady natężeń nie są już takie same dla  $\alpha$  i  $1-\alpha$  jak ma to miejsce dla  $R=1$ . Dla błędów LDSF bardzo interesujący jest przypadek  $R=2$  i  $\alpha=0.5$ . Dla tych parametrów na rozkładzie natężenia dyfrakcyjnego obserwujemy jedynie trzy ostre refleksy w regularnych położeniach struktury  $2H$ ; tu jednak, w przeciwieństwie do przypadku struktury  $2H$ , refleks w położeniu  $L/N=0$  ma słabsze natężenie od refleksów w położeniach  $L/N=\pm 0.5$ . Jak pokazano w pracy H4 transformacja  $4H(22) \rightarrow 2H$  może zachodzić przy udziale błędów typu LDSF przy ich preferowanej odległości  $R=3$ , ale i również przy udziale przypadkowych błędów ( $R=1$ ) typu extrinsic.

Politypy  $4H(22)$ ,  $6H(33)$  i  $8H(44)$  często współwystępują w kryształach związków  $A^{II}B^{VI}$ . W pracy H4 przedstawiono zmiany rozkładów natężeń dyfrakcyjnych w transformacjach  $4H(22) \rightarrow 6H(33)$  i  $4H(22) \rightarrow 8H(44)$  zachodzących przy udziale nieprzypadkowych błędów typu extrinsic (odpowiednio dla parametrów modelu  $R=3$  i  $R=2$ ). Modelowe krzywe rozkładu natężeń dyfrakcyjnych zawierających jednocześnie struktury  $4H(22)$  i  $6H(33)$  lub  $4H(22)$  i  $8H(44)$  są obserwowane dla parametrów  $1 \geq \beta > \alpha \geq 0$  i  $\gamma \geq 0$ .



### **Błędy deformacyjne w strukturach 5T, 6H(33), 8H(44), 9R(21)<sub>3</sub> i 12R(31)<sub>3</sub> [H5, H6].**

W przypadku politypów bazowych błąd deformacyjny występuje zawsze między dwoma warstwami tego samego typu tj. *cc* w strukturze 3C, *hh* w strukturze 2H lub wyłącznie różnymi (energetycznie równoważnymi) *hc* i *ch* (4H). Inną sytuację mamy w przypadku politypów o wyższych okresach. W strukturze 6H(33) błąd deformacyjny może wystąpić zarówno między takimi samymi warstwami *cc* jak również między warstwami różnymi *ch* lub *hc*, co prowadzi do istotnie różnych sekwencji warstw w otoczeniu błędu (odpowiednio *..hcchh/hhch...* lub *...cchch/ccchcc...*). Analogiczną sytuację mamy w przypadku struktury 9R. Badania strukturalne niskotemperaturowej fazy metalicznego litu (9R z błędami deformacyjnymi) pokazały, że aby poprawnie dopasować liczone rozkłady dyfrakcyjne do rozkładów eksperymentalnych konieczne jest rozróżnienie między błędami typu *hh* i *ch* (Berliner 1986). Prace **H5** i **H6** przedstawiają wyniki obliczeń rozkładów natężeń dyfrakcyjnych politypów o okresie większym niż cztery warstwy zawierających błędy deformacyjne.

We wcześniej na przykładzie politypów 3C, 2H i 4H(22) pokazano, że wzrost przypadkowych błędów deformacyjnych nie prowadzi do zmiany struktury. Rozkłady natężeń dyfrakcyjnych pokrywają się dla  $\alpha$  i  $1-\alpha$ . Dla dowolnego politypu i  $\alpha=0.5$  obserwujemy zawsze taki sam rozkład natężenia dyfrakcyjnego; odpowiada mu najbardziej nieuporządkowana struktura o heksagonalności  $\alpha_h=0.5$  (**H1, H2, H3**). Tą prawidłowość potwierdzają wyniki prac H5 i H6, gdzie rozważono politypy o wyższych okresach tj. 5T, 6H(33), 8H(44), 9R(21)<sub>3</sub> i 12R(31)<sub>3</sub>.

W pracy H5 policzono dla politypów 6H(33), 9R(21)<sub>3</sub> zmiany rozkładów natężeń dyfrakcyjnych dla transformacji politypowych z udziałem nieprzypadkowych błędów deformacyjnych. Rozważono dwa interesujące przypadki tj. R=2 i R=3. Wyniki obliczeń pokazały, że analogicznie jak dla struktur bazowych 2H, 3C i 4H (**H1, H2, H4**), tak samo i dla struktur 6H(33) i 9R przy stosunkowo niedużej wartości  $\alpha=0.1$  nie obserwuje się różnicy pomiędzy rozkładami natężeń dyfrakcyjnych policzonymi dla R=1, 2, 3, 4. Natomiast dla  $\alpha \geq 0.2$  zmiany rozkładów natężeń dyfrakcyjnych silnie zależą od parametru R. Dla obydwóch politypów 6H(33) i 9R oraz parametru  $0.2 \leq \alpha \leq 0.8$ , zarówno dla R=2 jak i R=3, rozkłady natężeń mają złożony kształt; obserwujemy tu maksyma w położeniach różnych od regularnym położeniach refleksów znanych politypów oraz silne tło. Dla dalej rosnącego  $\alpha$  od 0.8 do 0.9 tło praktycznie znika a refleksy stają się bardziej ostre (bardziej ostre dla większych R i struktur wyjściowych o wyższym okresie). Rosnąca wartość  $\alpha$  od zera do jedynki i R=2 pozwalają obserwować zmiany rozkładów natężeń dyfrakcyjnych modelowych transformacji 6H(33)→9R i 9R→6H(33).

Ciekawe rezultaty dla obu rozważanych struktur otrzymano dla R=3 i parametru  $\alpha \approx 0.9$ . Dla struktury wyjściowej 6H(33) i  $\alpha \approx 0.9$  obserwuje się charakterystyczny porządek w ułożeniu warstw. Bloki składające się z warstw typu *h* przedzielane są przez bloki warstw o porządku struktury 6H(33). Wynika to z następującego faktu. Wystąpienie błędów deformacyjnych między warstwami *cc* w odległości trzech warstwy prowadzi do transformacji 6H(33)→2H, natomiast wystąpienie ich między warstwami *ch* (*hc*) i preferowanej odległości R=3 do transformacji 6H(33)→6H(33). Odpowiednio dla  $\alpha=0.9$  na modelowym rozkładzie natężenia obserwujemy współwystępujące ostre refleksy struktur 2H i 6H(33). Analogiczną sytuację mamy dla politypu 9R i  $\alpha=0.9$ . W sekwencjach warstw występują duże bloki zawierających jedynie warstwy *c* rozdzielane przez bloki warstw o porządku struktury 9R. Na rozkładzie natężenia dyfrakcyjnego współwystępują refleksy struktur 9R i 3C.

W pierwszej części pracy **H6** policzono rozkłady natężeń dyfrakcyjnych dla politypów 5T, 8H(44) i 12R(13)<sub>3</sub> zawierających przypadkowe błędy deformacyjne. Dla  $\alpha=0.1$ , podobnie jak dla innych politypów, dla struktur 5T, 8H(44) i 12R(13)<sub>3</sub> obserwujemy brak przesunięcia

refleksów; wszystkie refleksy mają to samo poszerzenie. W pracy pokazano, że dla stosunkowo małej wartości  $\alpha=0.05$  refleksom struktury  $12R^+$  towarzyszą słabe, ale wyraźnie dostrzegalne refleksy struktury bliźniaczej  $12R^-$ . Co ciekawe, ich obecność nie była odnotowana w pracach Lele (1974) i Michalskiego (1988 b). Kolejne obliczenia z pracy H6 dotyczą wybranych transformacji politypowych zachodzących przy udziale nieprzypadkowych błędów deformacyjnych ( $R \geq 1$ ). Generalnie, o ile nieprzypadkowe błędy deformacyjne powodują transformację od struktury wyjściowej do struktury o takim samym lub wyższym okresie, to błędy deformacyjne typu: *cc*, *hh*, *hc* lub *ch* mogą prowadzić do transformacji gdzie struktura końcowa ma niższy okres niż struktura wyjściowa. I tak dla struktury wyjściowej 5T dla błędów typu *hh* i rosnącego parametru  $\alpha$  od zera do jedynki obserwujemy zmianę rozkładu natężeń dyfrakcyjnych transformacji  $5T \rightarrow 3C$ , podczas gdy dla błędów typu *ch* i *cc* są to już transformacje do struktur o wyższym okresie tj. odpowiednio  $5T \rightarrow 15R(23)_3$  i  $5T \rightarrow 15R(2111)_3$ .

Interesującą sytuację mamy w przypadku struktury 12R. Wcześniej zostało pokazane, że transformacje  $3C \rightarrow 12R$ ,  $2H \rightarrow 12R$ ,  $4H \rightarrow 12R$  mogą zachodzić przy udziale nieprzypadkowych błędów deformacyjnych i preferowanej odległości między nimi równej cztery warstwy  $R=4$  (**H1**, **H2**, **H4**). Jeżeli założyć że, w strukturze 12R mogą wystąpić nieprzypadkowe błędy deformacyjne tylko jednego typu tj. *cc*, *hh* i *ch* lub *hc*, to dla rosnącej zawartości osobno każdego z tych błędów dostaniemy modelowe rozkłady natężeń dyfrakcyjnych odpowiednio dla transformacji  $12R \rightarrow 3C$ ,  $12R \rightarrow 2H$  i  $12R \rightarrow 4H$ . W szczególności z przedstawionych obliczeń wynika, że stosunkowo mała gęstość błędów prowadzi do istotnej różnicy w zmianach refleksów wyjściowej struktury 12R w zależności od typu błędu. Błędy typu *cc* prowadzą do pojawienia się nowych refleksów, natomiast błędy typu *ch* i *hc* do odpowiednio najsilniejszego ich poszerzenia oraz asymetrii.

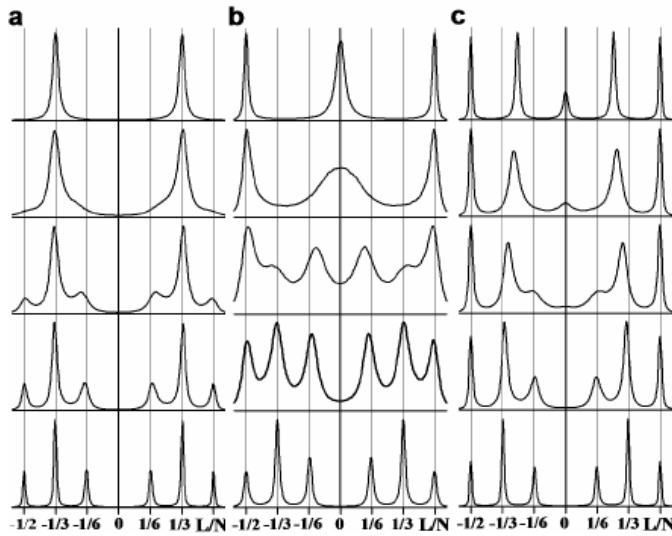
### **Struktura 6H(33) z różnego typu błędami ułożenia warstw [H7].**

Struktur 6H(33) jest podstawowym politypem SiC. Transformacje od struktury 6H(33) do struktur o niższym okresie były obserwowane w kryształach SiC i ZnS. Więcej danych na ten temat zawarto w pracy **H7**. Głównym tematem tej pracy są obliczenia modelowe zmiany natężeń dyfrakcyjnych odpowiadające transformacjom od struktury wyjściowej 6H(33) do innych struktur politypowych przy udziale czterech typów błędów ułożenia warstw.

Zgodnie z Jagodzińskim struktury 6H(22) (*hcc*), 9R (*hhc*) i 12R (*hhcc*) są strukturami, dla których *Reichweite*  $s=4$ . W artykule **H7** szczegółowo omówiono różne rodzaje błędów, które można rozważać w oparciu o podejście Jagodzińskiego. Obliczone zmiany rozkładów natężeń dyfrakcyjnych dla rosnących prawdopodobieństw różnego typu błędów wzrostu w strukturze 6H(33) zostały przedstawione dla sześciu wybranych przypadków. Przykładowo na rysunku 7 przedstawiam wyniki obliczeń zmian rozkładów natężeń dyfrakcyjnych odpowiadające transformacjom od struktury 6H(33) do struktur o niższym okresie.

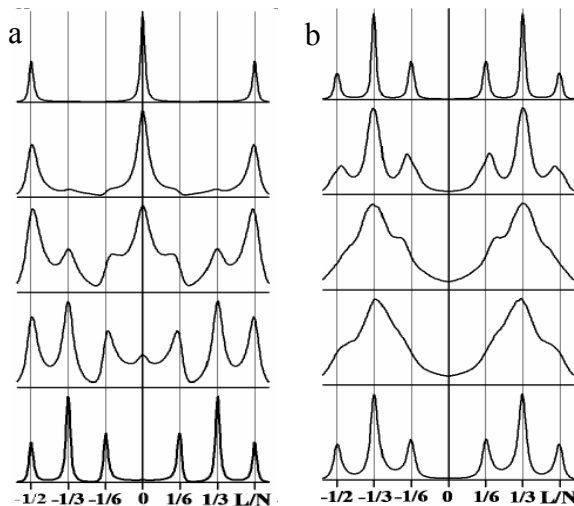
Oczywistym jest, że wzrost błędów typu *c* powinien prowadzić do transformacji  $6H(33) \rightarrow 3C$ . I tak jest rzeczywiście; dla dostatecznie dużego  $\alpha=0.9$  na rozkładzie natężeń dyfrakcyjnych (rys. 7 a, górny wiersz) obserwujemy poszerzone refleksy bliźniaków 3C. Przypomnijmy, obliczenia modelowej transformacji odwrotnej przy udziale nieprzypadkowych błędów wzrostu wymagały parametru  $R=3$ . W przeciwieństwie do transformacji  $6H(33) \rightarrow 3C$  transformacja  $6H(33) \rightarrow 2H$  wymaga jednoczesnego udziału trzech błędów różnego typu tj. typu *h*, *hc* i *hh* ( $\alpha_1=1$ ,  $\alpha_2=\alpha_3=\alpha_4$ ). Rezultaty obliczeń dla tego przypadku umieszczono w kolumnie b rysunku 7. Interesujące jest to, że rozkłady natężeń dyfrakcyjnych w odwrotnej transformacji  $2H \rightarrow 6H(33)$  policzone dla parametru  $R=3$  nie pokrywają się z tymi z rys. 7 b. Przykładowe zmiany rozkładu natężeń dyfrakcyjnych transformacji  $6H(33) \rightarrow 4H(22)$  uzyskane dla rosnącego  $\alpha = \alpha_3$  przy  $\alpha_1=1$ ,  $\alpha_2=\alpha_4=0$  zawiera kolumna c rys. 7. Takie same rozkłady natężeń dyfrakcyjnych zaobserwowano dla transformacji odwrotnej  $4H(22) \rightarrow 6H(33)$  zachodzącej dla nieprzypadkowych błędów wzrostu typu *c* i parametru  $R=2$ . Kolejne obliczenia zmiany

rozkładów natężeń dyfrakcyjnych w pracy H7 dotyczą transformacji  $6H(33) \rightarrow 9R$  zachodzącej przy jednoczesnym udziale błędów typu  $h$  i typu  $hc$  ( $\alpha = \alpha_2 = \alpha_3$ ,  $\alpha_1 = 1$ ,  $\alpha_4 = 0$ ), transformacji  $6H(33) \rightarrow 12R$  przy udziale błędów typu  $h$  oraz transformacji  $6H(33) \rightarrow 8H(44)$  przy udziale nieprzypadkowych błędów typu  $c$  ( $R=2$ ,  $\alpha = 1 - \alpha_1$ ,  $\alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = 0$ ).



Rys. 7. Rozkłady natężeń dyfrakcyjnych wzdłuż osi  $10.L/N$  sieci odwrotnej obliczone dla struktury wyjściowej  $6H(33)$  z przypadkowymi błędami wzrostu. Idąc od dolnego wiersza w górę  $\alpha = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ . a) Błędy typu  $c$ ,  $\alpha = 1 - \alpha_1$  ( $\alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = 0$ ). b) Błędy typu  $h + ch + hh$ . ( $\alpha_1 = 1$ ,  $\alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4$ ). c) Błędy typu  $hc$ , ( $\alpha_1 = 1$ ,  $\alpha_2 = \alpha_4$ ,  $\alpha_3 = 0$ ).

W dalszej części artykułu przedstawiono obliczenia zmiany rozkładów natężeń dyfrakcyjnych transformacji od struktury wyjściowej  $6H(33)$  do innych struktur politypowych przy udziale zarówno błędów przypadkowych jak i nieprzypadkowych, typu deformacyjnego, LDSF i extrinsic. Analogicznie jak w pracy H6 wprowadzono rozróżnienie błędów deformacyjnych ze względu na miejsce ich wystąpienia w sekwencji warstw. O ile przy rosnącym udziale błędów deformacyjnych transformacja od danego politypu do politypu o niższym okresie nie zachodzi (H1-H6) to dla błędów deformacyjnych typu  $cc$ ,  $ch$  i  $hh$  wzrost zawartości osobno każdego z nich może prowadzić do transformacji do politypu o niższym okresie. Przykładem jest transformacja  $6H(33) \rightarrow 2H$  przy udziale nieprzypadkowych błędów ( $R=3$ ) deformacyjnych typu  $cc$  (rys. 8 a).



Rys. 8. Rozkłady natężeń dyfrakcyjnych wzdłuż osi  $10.L/N$  sieci odwrotnej policzone dla struktury wyjściowej  $6H(33)$  z błędami deformacyjnymi;  $\alpha = \beta$ ,  $\gamma = 0$ . Idąc od dolnego wiersza w górę  $\alpha = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ . a) Błędy deformacyjne typu  $cc$ ,  $R=3$ . b) Błędy deformacyjne typu  $ch$ ,  $R=1$ .

Jak pokazano w pracy H2 zmiany natężenia dyfrakcyjnego w odwrotnej transformacji  $2H \rightarrow 6H(33)$  policzone dla nieprzypadkowych błędów deformacyjnych ( $R=3$ ) nie pokrywają się z tymi z rysunku 8 a. Błędy deformacyjne typu  $ch$  w strukturze  $6H(33)$  zarówno przypadkowe ( $R=1$ ) (rys. 8 b) jak i nieprzypadkowe ( $R=3$ ) nie prowadzą do zmiany struktury. Dla parametru  $0.3 \leq \alpha \leq 0.5$  ( $R=1$ ) uzyskano tu bardzo interesujący wynik; rozkłady natężeń (rys. 8 b wiersz drugi i trzeci od dołu) przypominają te policzone w pracy H1 dla struktur  $3C/DS$ . Istotnie różne zmiany natężeń dyfrakcyjnych obserwujemy w przypadku transformacji od

struktury 6H(33) przy udziale błędów typu LDSF i typu intrinsic. Szczególnie charakterystyczny dla błędów typu LDSF zarówno przypadkowych ( $R=1$ ) jak i nieprzypadkowych jest brak poszerzenia i przesunięcia refleksów dla wszystkich wartości  $\alpha$ ; zmieniają się jedynie natężenia refleksów i wielkość tła. W pracy pokazano, że nie tylko przypadkowe błędy deformacyjne ale również i przypadkowe błędy LDSF nie prowadzą do zmiany struktury 6H(33). Co ciekawe, przy udziale nieprzypadkowych błędów deformacyjnych typu  $cc$  lub nieprzypadkowych błędów LDSF może zajść transformacja 6H(33)→2H. W obu przypadkach preferowana odległość wystąpienia błędów wynosi trzy warstwy ( $R=3$ ). Jak pokazano w pracy **H7** policzone zmiany rozkładów natężeń dyfrakcyjnych istotnie zależą od typu błędu biorącego udział w transformacji. Ciekawy przypadek otrzymujemy dla błędów LDSF i ich preferowanej odległości równej sześciu warstw  $R=6$ . Prowadzi to do modelowej transformacji pomiędzy politypami o tym samym okresie 6H(33) → 6H(2112).

Ostatnia część artykułu **H7** prezentuje wybrane obliczenia rozkładów natężeń dyfrakcyjnych przeprowadzone dla struktury 6H(33) zawierającej błędy typu intrinsic. W szczególności przedstawiono tu obliczenia zmiany rozkładów natężeń w transformacji 6H(33)→2H przy udziale przypadkowych błędów typu intrinsic. Są one istotnie różne od tych obserwowanych w transformacji 6H(33)→2H zachodzącej osobno przy udziale zarówno błędów wzrostu typu  $c$  jak i błędów deformacyjnych typu  $cc$  ( $R=3$ ), czy też błędów LDSF ( $R=3$ ). W pracy omówiono również wybrane przypadki transformacji z udziałem nieprzypadkowych błędów typu extrinsic. W szczególności zwrócono uwagę na bardzo ciekawą sytuację tj. na kształt rozkładów natężeń policzonych dla parametru  $R=2$  i  $\alpha \cong 0.5$ . Bardzo przypominają one rozkłady policzone dla struktury 3C/DS (pierwsza praca cyklu **H1** rys. 2b i rys. 3a).

### **O możliwości wykorzystania wyników cyklu prac**

Obecnie wiadomo, że zjawisko politypizmu jest bardziej powszechne niż początkowo sądzono. Jest ono raczej podstawową własnością kryształów i nie ogranicza się tylko do niewielkiej grupy związków z czołowymi przedstawicielami: SiC, ZnS, CdI<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub>. Liczba znanych materiałów, w których je obserwujemy stale rośnie. Związki wykazujące zjawisko politypizmu znane są z tego że, występują w nich błędy ułożenia warstw rozłożone w sposób przypadkowy jak również wykazujący duży stopień uporządkowania. W badaniach tych struktur tj. struktur charakteryzujących się jednowymiarowym nieporządkiem istotną rolę odgrywają metody dyfrakcyjne. Stosowanie tych technik eksperymentalnych wymaga dysponowania skutecznymi metodami liczenia rozkładów natężeń dyfrakcyjnych ODDS. Metodyka obliczeń rozkładów natężeń dyfrakcyjnych zaproponowana w cyklu prac, ze względu na swoje zalety, znajduje tu szerokie zastosowanie. Pozwala ona dla dowolnej struktury politypowej zawierającej błędy ułożenia warstw dowolnego typu, jednego lub kilku typów równocześnie, oraz każdego rozkładu błędów ułożenia warstw wynikającego z przyjętego modelu teoretycznego przy jednoczesnym uwzględnieniu wszystkich czynników wpływających na rozkład natężenia dyfrakcyjnego, w ramach jednego schematu obliczeniowego, liczyć rozkłady natężeń dyfrakcyjnych niezbędne do porównania z tymi otrzymanymi z eksperymentów. Zaproponowane w cyklu prac metody obliczeniowe powinny być skutecznym i użytecznym narzędziem w analizie wzorów dyfrakcyjnych materiałów wykazujących obecność błędów ułożenia warstw zarówno przypadkowych jak i nieprzypadkowych.

W szczególności metodyka obliczeń przedstawiona w cyklu prac powinna odegrać istotną rolę w badaniach transformacji pomiędzy różnymi politypami. Stały wzrost precyzji pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej przy jednoczesnym rozwijaniu i doskonaleniu stosowanych w ich opisie modeli teoretycznych, w szczególności dysponowanie odpowiednimi metodami obliczania rozkładów dyfrakcyjnych powinny się przyczynić do poszerzenia naszej

nadal niedostatecznej wiedzy dotyczącej transformacji politypowych. Przykładem są tu prace Boule i współpracowników, którzy przeprowadzili precyzyjne pomiary DXS (diffuse x-ray scattering) na wygrzewanych w wysokich temperaturach kryształach SiC. Pozwoliły one autorom zbadać mechanizm i kinematykę transformacji 3C→6H (Dempoint 2012). Do ich badania można było skorzystać z klasycznych metod liczenia rozkładów natężeń. Jednak dalsze poszerzenie wiedzy na temat tej transformacji było możliwe dzięki zastosowaniu metodyki obliczeniowej zaproponowanej w omawianym cyklu prac. Tak więc, uzyskanie poprawnego opisu eksperymentalnych rozkładów natężeń dyfrakcyjnych w połączeniu z dostępnymi danymi teoretycznymi otrzymanymi w ramach modelu ANNNI pozwolił określić energie struktur przejściowych transformacji 3C→6H(33) i dodatkowo energie SFs biorących udział w transformacji (Boule 2013). Obliczenia tych energii wymagają znajomości ułożenia warstw w strukturze modelowych, co gwarantuje stosowanie zaproponowanej w cyklu prac metodyki obliczeniowej; sekwencje warstw są generowane w celu obliczenia rozkładów natężeń dyfrakcyjnych. Naturalnie, nie można policzyć wyżej wymienionych energii stosując metody klasyczne.

### 5.3 Podsumowanie głównych rezultatów prac w kontekście analogicznych prac innych autorów.

Istotnie ważnym źródłem informacji o strukturze ciał stałych są pomiary dyfrakcyjne. Aby je w pełni wykorzystać, w szczególności do weryfikacji postulowanych modeli transformacji politypowych, musimy dysponować skutecznymi metodami liczenia rozkładów natężeń dyfrakcyjnych struktur przejściowych. Niestety klasyczne metody zawodzą w przypadku: dużej gęstości błędów, obecności błędów nieprzypadkowych oraz jednoczesnego udziału w transformacji błędów różnego typu. Z powodu trudności matematycznych, dla transformacji zachodzących pomiędzy politypami o wyższych okresach brakuje w literaturze stosownych rozwiązań analitycznych. **W cyklu prac autor przedstawił metodykę pozwalającą skutecznie liczyć rozkłady natężeń dyfrakcyjnych struktur politypowych z błędami ułożenia warstw. Obliczenia mogą być prowadzone dla dowolnej sieci, dowolnego politypu, dowolnej gęstości błędów ułożenia warstw zarówno przypadkowych jak i nieprzypadkowych, bez ograniczeń co do liczby różnego typu błędów jednocześnie biorących udział w transformacji.**

Skuteczność i użyteczność zaproponowanej metody obliczeniowej ilustrują przedstawione w cyklu prac rezultaty obliczeń zmian rozkładów natężeń dyfrakcyjnych dla kilkudziesięciu transformacji politypowych; dla struktur bazowych oraz wybranych politypów o wyższym okresie. Pozwoliło to zweryfikować/rozszerzyć wyniki obliczeń otrzymane wcześniej metodami analitycznymi. Zasadniczą część uzyskanych rezultatów stanowią obliczenia zmiany rozkładów natężeń dyfrakcyjnych transformacji politypowych dla struktur wyjściowych: 3C, 3C/DS, 2H, 4H(22), 5T, 6H(33), 8H(44), 9R(21)<sub>3</sub>, 12R(31)<sub>3</sub> przy udziale zarówno błędów przypadkowych jak i nie przypadkowych typu: wzrostu, deformacyjnego, extrinsic i LDFS dla których brakowało stosownych rozwiązań w dotychczasowej literaturze.

W cyklu prac przedstawiono rezultaty obliczeń, które wykonano dla przykładowo wybranego związku z grupy A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> tj. Zn<sub>0.7</sub>Cd<sub>0.3</sub>Se. Związek ten został wybrany ze względu na wcześniejsze zainteresowania autora. Zaproponowana metodyka obliczeniowa ma zastosowanie w przypadku zarówno dowolnego związku z grupy A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> (ZnS, ZnSe,..) jak również dowolnego związku izostrukuralnego np. SiC, generalnie może być zastosowana do każdego związku zbudowanego z równoważnych warstw. Metody obliczeniowe zaproponowane w cyklu prac łatwo rozszerzyć na przypadek struktur warstwowych zbudowanych z nie jednego a kilku różnych typów warstw. Przykładem jest tu praca Olikhovskiej (2009), w której rozważono dwa rodzaje warstw. Stosując algorytm *Model 2* zaproponowany w pracy **H1** analizowano wyniki dyfrakcji rentgenowskiej perowskitu

zawierającego przypadkowe i nieprzypadkowe błędy ułożenia warstw. W szczególności pomiary dyfrakcyjne systemu Bi-Sr-Ca-Ca-Cu-O opisano poprawnie w oparciu o *Model 2* dla parametrów  $\alpha=0.8$  i  $\beta=0.35$ , co ujawniło istniejącą w związku tendencję do porządkowania się warstw.

W serii omawianych artykułów stosowano głównie model sekwencyjny czyli taki, w którym ułożenie warstw otrzymujemy zgodnie z zadaniem algorytmem statystycznym generując warstwy jedna po drugiej od pierwszej do ostatniej. Naturalnie ODDS można generować w inny sposób. Przykładowo, startujemy od ustalonej sekwencji warstw np. sekwencji warstw wybranego politypu. Następnie losowane są kolejne miejsca w sekwencji warstw, w których po sprawdzeniu kryteriów wynikających z modelu (np. warunku na minimalną odległość między sąsiednimi SFs) ‘wprowadzamy błędy’. Z powodzeniem kombinację obu metod zastosowano do analizy struktur 4H(22) kryształów ZnS:Al. W pierwszym kroku generowano sekwencje warstw struktury 4H(22) z niewielkim udziałem błędów wzrostu (model sekwencyjny). W kolejnym kroku, stosując drugie podejście, do tak otrzymanych sekwencji warstw wprowadzano błędy deformacyjne. Zaletą proponowanej metodyki obliczeniowej jest więc duża elastyczność, oba podejścia oraz ich połączenie z powodzeniem mogą być stosowane w ramach jednego schematu obliczeniowego zaproponowanego w cyklu prac **H1-H7**.

W pracy **H1** przeprowadzono obliczenia rozkładów natężeń dyfrakcyjnych struktury 3C/DS dla trzech wybranych funkcji częstości wraz z ich modyfikacjami. W rezultacie uzyskano bardzo ważny wynik; wykazano silną zależność kształtu krzywych rozkładów natężeń dyfrakcyjnych od parametru heksagonalności oraz funkcji częstości. Na modelowych dyfraktogramach struktury 3C/DS nie obserwowano refleksu 10.0. Jest to istotne w analizie przypadków gdzie refleksy struktury 3C/DS współwystępują z refleksami politypu/politypów z nie znikającym refleksem 10.0.

Druga część pracy **H1** zawiera wyniki obliczeń zmiany rozkładów natężeń dyfrakcyjnych dla transformacji od struktury wyjściowej 3C do innych struktur politypowych przy udziale trzech różnych typów błędów ułożenia warstw. Zaproponowana w niej czteroparametryczna funkcja częstości (*Model 3*) objęła przypadki obliczeń rozkładów natężeń dyfrakcyjnych transformacji politypowych, dla których wcześniej uzyskano rozwiązania analityczne jak również transformacji, dla których ze względu na trudności matematyczne brakowało stosownych rozwiązań w literaturze.

Ostatnio schemat obliczeniowy zaproponowany w cyklu prac **H1-H7** z powodzeniem wykorzystano do obliczeń rozkładów natężeń dyfrakcyjnych struktur przejściowych transformacji 3C→6H (Boulle 2013). Autorzy zastosowali tu zaproponowaną w pracach **H1-H7** metodę Monte Carlo z algorytmem generacji warstw stosując model sekwencyjny. Natężenia dyfrakcyjne liczone bezpośrednio z funkcji S(KHL) (**H1-H7**), a nie za pośrednictwem funkcji korelacji. Precyzyjne wyniki pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej umożliwiły autorom rozwiązać, mającą długą historię, kontrowersję dotyczącą transformacji 3C→6H(33) obserwowanej w kryształach SiC (Jagodzinski 1971, Krishna 1971, Krishna 1986). Mianowicie pokazano (Boulle 2009, Boulle 2010, Boulle 2013) że zachodzi ona przy udziale błędów deformacyjnych, a nie jak dotąd uważano przy udziale błędów typu LDFS. Formalnie, wprowadzenie błędów deformacyjnych w strukturze 3C w trzech kolejnych warstwach i powtarzanie tego procesu po dokładnie trzech kolejnych warstwach prowadzi do zmiany struktury na 6H(33). W związku z tym *Model 3* z pracy **H1** należało zastąpić innym, również czteroparametrycznym (trzy prawdopodobieństwa dotyczące błędów deformacyjnych:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , plus warunek na preferowaną odległość między błędami - analog parametru R *Modelu 3*). Tak więc w przypadku zaistnienia przesłanek teoretycznych i/lub eksperymentalnych do zastosowania innej funkcji częstości stosowna zmiana jest łatwo implementowana w zaproponowanym schemacie obliczeniowym (**H1-H7**).

W pracy **H2** przedstawiono obliczenia rozkładów natężeń dyfrakcyjnych dla politypu 2H zawierającego błędy ułożenia warstw czterech różnych typów. Do opisu zmian rozkładu natężeń dyfrakcyjnych towarzyszącym transformacjom 2H→3C (Co, stopy Co-Ni), 2H→6H (SiC,  $Zn_xCd_{1-x}Se$ ), 2H→4H ( $CdI_2$ ) zaproponowano proste modele transformacji z udziałem nieprzypadkowych błędów ułożenia warstw (Sebastian 1994). Obliczenia te zawierały wiele uproszczeń i z reguły zmiany rozkładów dyfrakcyjnych dla każdego typu błędu musiały być liczone osobno. W artykule **H2** pokazano, że wszystkie znane do tego czasu rozwiązania analityczne można otrzymać w ramach jednego schematu obliczeniowego. W szczególności w pracy **H2** rozważano transformacje 2H→3C, 2H→4H(22), 2H→6H(33) i pokazano, że w każdej z nich zmiany rozkładu natężeń dyfrakcyjnych istotnie zależą od typu błędu przy udziale którego mogą one zachodzić.

Prace **H1**, **H2** wykazały wartość i skuteczność zastosowanej metody w obliczeniach rozkładów natężeń dyfrakcyjnych na przykładzie struktur 2H, 3C. Oczywiście dla tych dwóch najprostszych bazowych struktur można stosować inne metody obliczeniowe, przykładowo klasyczne metody analityczne bazujące na wyliczaniu funkcji korelacji. Trudności napotykane przy ich stosowaniu dobrze ilustruje następujący fakt. Dla struktur 3C i 2H dopiero stosunkowo niedawno przedstawiono ściśle rachunki uwzględniające jednoczesną obecność przypadkowych błędów typu wzrostu i deformacyjnego w pełnym zakresie ich wartości. Zastosowano tu tradycyjną metodę liczenia funkcji korelacji w oparciu o drzewa prawdopodobieństw i, jak pokazano w pracy, równoważną metodzie FSA (finite state automaton) (Estevez-Rams 2008). Praca kończy się dyskusją zależności funkcji korelacji od parametrów  $\alpha$  i  $\beta$  (prawdopodobieństwa wystąpienia błędów typu deformacyjnego i wzrostu), bez podania oczekiwanych przez eksperymentatora przykładów rozkładów natężeń dyfrakcyjnych.

Aktualny przegląd metod obliczeniowych rozkładów natężeń dyfrakcyjnych struktur o jednowymiarowym nieporządku przedstawia Cherepanova (2012). W pracy autorka prezentuje stosowaną przez siebie tzw. metodę macierzową (matrix formalism) oraz liczne przykłady jej zastosowania dla szerokiego zakresu materiałów (Ag,  $\alpha$ -Co, ZnS,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Co<sub>0.9</sub>Al<sub>0.05</sub>)O, (Co<sub>2.95</sub>Mg<sub>0.1</sub>)O, włóknistego węgla, Mg(OH)<sub>2</sub> domieszkowanego wanadem). We wszystkich tych przypadkach występowały jedynie struktury 3C (fcc, sphalerit) lub/i 2H (hcp, wurtzite) zawierające błędy ułożenia warstw. Do obliczeń rozkładów natężeń dyfrakcyjnych struktur politypowych, o wyższym okresie oraz struktur przejściowych z transformacji między nimi, autorka rekomenduje metodę Monte Carlo stosowaną w cyklu prac **H1**, **H2**, **H4**, **H7**.

Częstości wystąpienia krótkich sekwencji warstw w strukturach o jednowymiarowym nieporządku można wyznaczyć z długich sekwencji warstw uzyskanych z pomiarów HREM. Praca **H3** przedstawia analizę sekwencji warstw kryształów ZnS:Al dostępnych z pomiarów HREM przy zastosowaniu metody symulacji komputerowych. Otrzymano w niej ważny wynik tj. pokazano, że znajomość częstości występowania krótkich sekwencji warstw nie zawsze pozwala poprawnie odtworzyć/opisać porządek warstw w rzeczywistym kryształe. Porządek ułożenia warstw kryształów ZnS:Al poprawnie opisano zakładając, że do struktury 4H(22) zawierającej pojedyncze błędy wzrostu wprowadzone zostały błędy deformacyjne. Znajomość prawdopodobieństw wystąpienia krótkich sekwencji warstw jest podstawą tzw. metod bezpośrednich (Dornberger-Schif 1970, Farkas-Jahnke 1973) w szczególności modelu zaproponowanego przez Varna (2002, 2007) (tzw.  $\epsilon$ -machine). Co ciekawe po ponad dziesięciu latach rozwijania i doskonalenia metody bezpośredniej prace Varna i współpracowników, poza dalszym sformalizowaniem modelu (Varn 2013 b), zatrzymały się na analizie kilku wybranych dyfraktogramów kryształów ZnS (Varn 2013 a). Analizowane dyfraktogramy zawierają jedynie refleksy struktur 3C i 2H z błędami ułożenia warstw. Sami autorzy uważają, że o ile tzw. przypadek  $r=4$  (minimalna długość sekwencji warstw zapisanych w notacji Hägga niezbędna

do opisu struktury) jest skomplikowany, ale możliwy do rozwiązania, to  $r=5$  jest obecnie nierozwiązywalny. Tak więc, politypy 8H(44) (wymaga  $r=4$ ) i 10H(55) (wymaga  $r=5$ ) zawierające błędy ułożenia warstw są poza zasięgiem tych metod. Skutecznym narzędziem do ich analizy są metody zaproponowane w cyklu prac **H1-H7**. W ramach jednego schematu obliczeniowego, co stanowi o wyjątkowym znaczeniu zaproponowanej metody obliczeniowej, można łatwo uzyskać modelowe rozkłady natężeń dyfrakcyjnych dowolnego politypu, a więc też przywołanych tu politypów 8H(44) i 10H(55) zawierających błędy ułożenia warstw.

W szczególności w pracach **H4** i **H7** przedstawiono obliczenia zmiany rozkładów dyfrakcyjnych w transformacjach politypowych dla struktur wyjściowych 4H(22) i 6H(33) przy udziale osobno każdego z czterech typu błędów ułożenia warstw. Rozważono udział błędów przypadkowych i nieprzypadkowych oraz wynikające z nich transformacje politypowe, w szczególności takie, dla których nie ma stosownych rozwiązań klasycznych.

Prace **H5**, **H6** przedstawiają obliczenia zmiany rozkładów dyfrakcyjnych dla transformacji politypowych struktur 5T, 6H(33), 8H(44), 9R(21)<sub>3</sub> i 12R(31)<sub>3</sub> zachodzących przy udziale błędów deformacyjnych zarówno z rozróżnieniem na miejsce ich wystąpienia w sekwencji warstw jak również bez takiego rozróżnienia. Analogiczne obliczenia metodami analitycznymi są trudne i wymagałyby obliczeń dla każdej rozważanej transformacji osobno, co tłumaczy ich niedostatek w literaturze.

### Literatura

- H. Baumhauer, *Z. Krist* **50** 33 (1912 a); **55** 249 (1912 b).
- A. Boulle, J. Aube, I. G. Galben-Sandulache and D. Chaussende, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 201904 (2009).
- A. Boulle, D. Dempont, I. G. Galben-Sandulache and D. Chaussende, *J. Appl. Cryst.* **43**, 867 (2010).
- A. Boulle, D. Dempont, I. G. Galben-Sandulache and D. Chaussende, *Phys.Rev. B*, **88**, 024103 (2013).
- S. V. Cherepanova, *J. Struct. Chem.* **53**, S109 (2012).
- J. W. Christian, *Acta Cryst.* **7** 415 (1954).
- D. Dempont, A. Boulle, I. G. Galben-Sandulache and D. Chaussende, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **284**, 19 (2012).
- K. Dornberger-Schif and M. Farkas-Jahnke, *Acta Crystallogr., Sect. A* **26**, 24 (1970).
- E. Estevez-Rams, J. Martinez, A. Penton-Madrigal, and R. Lora-Serrano, *Phys. Rev. B* **63**, 054109 (2001).
- E. Estevez-Rams, U. Welzel, A. Penton-Madrigal, and E. J. Mittemeijer, *Acta Cryst. A* **64**, 537 (2008).
- A. Ebina, J. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **38** 3079 (1967).
- M. Farkas-Jahnke, *Acta Cryst. Sect. B* **29**, 407 (1973).
- R. Gevers, *Acta Cryst.* **5** 518 (1952).
- R. Gevers, *Acta Cryst.* **7** 337(1954).
- H. Jagodzinski, *Acta Cryst.* **2** 201, (1949); *Acta Cryst.* **2** 208 (1949).
- H. Jagodzinski, *Kristallogr.* **16**, 1235 (1971).
- P. Krishna, and R. C. Marshall, *J. Crys. Growth* **11**, 147 (1971).
- V. Kabra, D. Pandey, and S. Lele, *J. Mater. Sci.* **21**, 1624 (1986).
- M. Sebastian and P. Krishna, *Random, Non-Random and Periodic Faulting in Crystals*, Gordon and Breach (1994).
- S. Lele, T. Anantharaman, C. A. Johnson, *Phys. Stat. Sol.* **20** 59 (1967).
- S. Lele, *Acta Cryst. A* **30** 509, 689, 693 (1974).
- E. Michalski, *Acta Cryst. A* **44** 640 (1988a).
- E. Michalski, S., Kaczmarek, M. Demianiuk, *Acta Cryst. A* **44** 650 (1988b).



- L. Olikhovska and A. Ustinov, *J. Appl. Cryst.* **42** 1 (2009).  
 W. Pałosz. J. Przedmojski, *Acta Phys Pol. A* **47** 439 (1975).  
 W. Pałosz. J. Przedmojski, *Acta Cryst. A* **32** 409 (1976a), **32** 412 (1976b).  
 D. Pandey, S. Lele, P. Krishna, *proc Soc. Lond. A* **369** 435(1980 a), 451 (1980b), 463 (1980c).  
 D. Pandey, S. Lele, *Acta. Metal.* **34** 405 (1986 a) 415 (1986 b).  
 G. Van Der Pere and A. Deruyttere, *J. Appl. Cryst.*, **13**, 65 (1980).  
 B. Prasad, S. Lele, *Acta Cryst. A* **27** 54 (1971).  
 M. T. Sebastian, D. Pandey, P. Krishna, *Phys. Stat. Sol. (a)* **79** 271 (1983).  
 B. E. Warren, *Prog. Met. Phys.* **8** 147 (1959).  
 A. J. C. Wilson, *Proc. Roy. Soc.*, **A 180** 277 (1942).  
 D. P. Varn, G.S. Canright, J. P. Crutchfield, *Phys. Rev. B*, **66** 174110 (2002).  
 D. P. Varn, G.S. Canright, J. P. Crutchfield, *Acta Crystallogr., Sect. B.* **63** 169 (2007).  
 D. P. Varn, G.S. Canright, J. P. Crutchfield, *Acta Crystallogr., Sect. A.* **69** 197 (2013).  
 D. P. Varn, G.S. Canright, J. P. Crutchfield, *Acta Crystallogr., Sect. B.* **69** 413 (2013).

## 6. Omówienie innych osiągnięć naukowo-badawczych.

Trzy lata po obronie doktoratu zostałem zaproszony do prowadzenia prac badawczych w grupie prof. Andrzeja Twardowskiego z Uniwersytetu Warszawskiego. Był to wynik nawiązania współpracy między Wydziałem Fizyki Politechniki Warszawskiej i Zakładem Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Warszawskiego. W ten sposób w obszar moich zainteresowań naukowych, poza nadal prowadzonymi badaniami nad wybranymi zagadnieniami politypizmu, weszła nowa tematyka badawcza. Najważniejsze, wybrane rezultaty tej działalności, skrótowo przedstawiam poniżej.

1. Kiedy w roku 1999 rozpoczynałem swoje pierwsze pomiary własności magnetycznych półprzewodników magnetycznych (DMS) mgr. M. Zając, z naszej grupy badawczej, wyhodował metodą AMMONO intencjonalnie domieszkowane manganem krysztaly GaN:Mn. Pozwoliło mi to, jako jednemu z pierwszych na świecie, zbadać własności magnetyczne silnie domieszkowanych manganem krysztalów GaN:Mn. W tym okresie materiał ten budził niezwykle duże zainteresowanie ze względu na jego potencjalne zastosowania w spintronice. Niewiele później wykonałem pomiary krysztalów GaN:Mn wyhodowanych z fazy gazowej w grupie dr. Sławomira Podsiadły z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Wyniki tych prac zostały przedstawione w czterech kolejno opublikowanych artykułach (4, 6, 8, 10)<sup>1</sup>, które spotkały się z dużym zainteresowaniem w świecie naukowym. Mój udział w tych pracach dotyczył pomiarów własności magnetycznych nowych materiałów oraz ich interpretacji. W szczególności, jako pierwsi, przedstawiliśmy poprawne wyjaśnienie opisanej w literaturze obserwacji wysokotemperaturowego ferromagnetyzmu półprzewodników GaMnN z temperaturą Curie  $T_C$  powyżej 300 K. Moim zdaniem za obserwacje tak wysokiej  $T_C$  w badanych krysztalach były odpowiedzialne wytrącenia/klastry. W literaturze dowodono, że w badanych materiałach nie występują ferromagnetyczne wytrącenia/klastry błędnie interpretując rezultaty pomiarów rentgenowskich. Tu okazały się pomocne moje doświadczenia wyniesione z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej. Dzięki nim mogłem zakwestionować wiarygodność takich dowodów. Dowody na istnienie wytrąceń odpowiedzialnych za obserwację wyższej od pokojowej  $T_C$  w raportowanych krysztalach GaMnN przyniosły ich bezpośrednie obserwacje eksperymentalne przy użyciu mikroskopu elektronowego. Wyniki prowadzonych przeze mnie pomiarów magnetycznych okazały się ważnym przyczynkiem do toczącej się w tym czasie dyskusji o zasadność wówczas stawianych przez teoretyków założeń w obliczeniach modelowych dotyczących GaN:Mn.

<sup>1</sup> Numery pozycji ze spisu prac autora umieszczonych w załączniku 5 (spis publikacji).

2. Dzięki współpracy z Instytutem Wysokich Ciśnień w Warszawie mogłem badać monokryształy GaN domieszkowane metalami przejściowymi: Mn, Fe, Cr. Wykonane przeze mnie pomiary własności magnetycznych kryształów GaN:Mn dodatkowo domieszkowanego magnezem pozwoliły wykazać istnienie w nich silnej anizotropii magnetycznej (9). Dane z pomiarów magnetycznych poprawnie opisałem stosując obliczenia oparte o model pola krystalicznego, przy założeniu obecności centrów magnetycznych  $Mn^{3+}(d^4)$  w kryształach GaN (14). Kolejnym moim sukcesem była obserwacja anizotropii magnetycznej w kryształach GaN domieszkowanych chromem. Pierwsze wyniki pomiarów okazały się być bardzo interesujące, jednak w tym przypadku, ze względu na dużo mniejszą rozpuszczalność jonów Cr w kryształach GaN, otrzymanie w pełni zadowalających wyników pomiarowych stanowiło duże wyzwanie. W celu porównania danych doświadczalnych z obliczeniami modelowymi niezbędne były dalsze, precyzyjniejsze pomiary. Ponownie wróciłem do nich po uzyskaniu nowej partii kryształów i zakupie przez naszą grupę nowego, wysokiej czułości magnetometru typu SQUID. Pomiary zakończyły się sukcesem. Mogłem potwierdzić na reprezentatywnej liczbie mierzonych próbek istnienie anizotropii magnetycznej kryształów GaN:Cr. Moje obliczenia w oparciu o model pola krystalicznego, zakładający występowanie centrów magnetycznych  $Cr^{2+}(d^4)$  w GaN, poprawnie opisały wyniki eksperymentalne (31).

3. Oprócz sztandarowych materiałów z grupy III-V tj. kryształów GaN:TM prowadziłem badania własności magnetycznych DMS na bazie innych związków z tej grupy. W szczególności przeprowadziłem badania magnetycznych własności kryształów GaP:Cr, GaAs:Cr wyhodowanych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. W tych materiałach odkryłem występowanie nadprzewodnictwa niskotemperaturowego (20, 25, 35). Początkowo przypisywaliśmy je istnieniu wytrąceń  $\beta$ -Ga, ale nie do końca zrozumiała była dla nas rola obecnej w kryształach domieszki chromu. Poszukiwanie odpowiedzi na to pytanie zachęciło mnie do ponownej analizy wyników wcześniejszych pomiarów magnetycznych GaN:Mn. W rezultacie znalazłem dowody na istnienie niskotemperaturowego nadprzewodnictwa w GaN:Mn hodowanych metodą AMMONO, a więc w kryształach, które nie były intencjonalnie domieszkowane chromem. To odkrycie skierowało moją uwagę na również wcześniej przeze mnie badane kryształy GaN:Cr, tj. te same, w których obserwowałem anizotropię magnetyczną. Pomiary magnetyczne demonstrujące istnienie nadprzewodnictwa w DMS na bazie związków z grupy III-V są trudne, ponieważ słaby sygnał związany ze zjawiskiem nadprzewodnictwa jest przesłaniany przez sygnały: diamagnetyczny, paramagnetyczny i szczególnie kłopotliwy w niskich polach sygnał od fazy ferromagnetycznej. Niestety, istnienie wytrąceń ferromagnetycznych i antyferromagnetycznych jest typowe dla tej grupy związków. Dzięki starannej selekcji próbek mogłem zaobserwować istnienie fazy nadprzewodzącej w kryształach GaN:Cr (35). Kolejnym sukcesem była obserwacja nadprzewodnictwa w kryształach GaN:Fe. W tych materiałach, ze względu na bardzo małą rozpuszczalność żelaza, udział wytrąceń ferromagnetycznych jest dużo większy niż w przypadku domieszek Mn i Cr.

4. W roku 2003 rozpocząłem pomiary własności magnetycznych organicznych materiałów zawierających poliaryloaminy, syntezowanych przez prof. Irenę Kulszewicz-Bajer z Katedry Chemii i Technologii Polimerów Politechniki Warszawskiej. Ze względu na potencjalne zastosowanie materiałów organicznych w elektronice ostatnio zaczęto coraz większą uwagę poświęcać półprzewodnikom organicznym. Skoniugowane związki organiczne (wykazujące cechy półprzewodników) stosowane są jako warstwy emisyjne w diodach elektroluminescencyjnych, warstwy aktywne w organicznych tranzystorach polowych lub urządzeniach fotowoltaicznych. Materiały organiczne są atrakcyjne ze względu na elastyczność, rozpuszczalność, przetwarzalność. Jednak dotychczas nie udało się uzyskać związków organicznych wykazujących właściwości magnetyczne. Związek organiczny

wykazujący właściwości magnetyczne powinien zawierać jednostki zawierające niesparowane elektrony (źródło spinów) oraz jednostki porządkujące spiny w sposób ferromagnetyczny. W nurt tej nowej tematyki badawczej włączyłem się dzięki współpracy z prof. Ireną Kulszewicz-Bajer, co zaowocowało wspólnie opublikowanymi artykułami (15, 19, 21, 23, 28, 29, 39). W swoich pracach skupiliśmy się na badaniu naprzemiennych poliaryloamin. W polimerach tych spiny były generowane w wyniku domieszkowania segmentu aryloaminowego (utleniania do kationorodników). Spiny były porządkowane magnetycznie dzięki obecności pierścieni meta-benzenu, występującego naprzemiennie z jednostkami aryloaminowymi. Istotny udział we wspomnianych pracach stanowią moje pomiary własności magnetycznych i ich interpretacja. W ostatnim czasie skupiliśmy się na badaniu polimerów rozgałęzionych, zawierających jednostki 1,3,5-benzenu oraz jednostki oligoanilinowe o różnej długości koniugacji. Przeprowadzone przeze mnie pomiary magnetyzacji tych związków wykazały, że spiny kationorodników oddziałują ferromagnetycznie tworząc podstawowe stany tripletowe lub kwartetowe. Wykonane przeze mnie obliczenia modelowe poprawnie opisały wyniki pomiarów i pozwoliły wyznaczyć całą wymianę  $J = 0.75 \text{ meV}$ .

5. W 2010 roku we współpracy z profesorem Zbigniewem Wernerem z Instytutu Problemów Jądrowych w Świerku koło Otwocka rozpocząłem badania własności magnetycznych nowych materiałów kolejnych potencjalnych kandydatów dla spintroniki. Są to tradycyjne półprzewodniki krzem i german oraz związki z grupy III-V domieszkowane metalami przejściowymi metodą implantacji, w tym innowacyjną techniką za pomocą działa plazmowego. Wynikiem tych badań są publikacje (34, 38), budzące spore zainteresowanie środowiska.

6. W ostatnim okresie rozszerzyłem swoje zainteresowania o badania dotyczące własności magnetycznych nano-cząstek. W ramach tej tematyki wykonuję zarówno pomiary eksperymentalne, jak również biorę udział w obliczeniach modelowych superparamagnetyków. Wynikiem tej działalności jest ważna publikacja (36).

## **7. Udział w konferencjach**

Wyniki swoich prac naukowych prezentowałem na dwudziestu sześciu międzynarodowych konferencjach naukowych. (spis prezentacji w załączniku)

## **8. Pobyty naukowe za granicą**

2009 Tygodniowy pobyt naukowy w Centre des Etudes Atomiques Grenoble Francja

## **9. Nagrody**

Nagroda Rektora Politechniki Warszawskiej – Indywidualna stopnia pierwszego za osiągnięcia naukowe w latach 2011-2012.

Nagroda Rektora Politechniki Warszawskiej – Indywidualna stopnia drugiego za osiągnięcia naukowe w latach 2013-2014.

## **10. Kierowanie międzynarodowymi lub krajowymi projektami badawczymi lub udział w takich projektach**

1995/1996 Wykonawca w granicie: „Badanie wpływu rozkładu centrów punktowych na struktury politypowe ” Nr 503/051/003/1 realizowany w Instytucie Fizyki PW, Warszawa.

1996/1997 Główny wykonawca w granicie: „Badanie struktur politypowych w kryształach o strukturach półprzewodnikowych  $A^{II}B^{VI}$ ” Nr 503/051/006/1 realizowany na Wydziale FTiMS PW, Warszawa.

- 1997/1998 Kierownik w grantcie PW: „Analiza struktur politypowych o jednowymiarowym nieporządku obserwowanych w monokryształach  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ .” Nr 503/051/050/1 realizowany w Wydziale FTiMS PW, Warszawa.
- 1998/1999 Kierownik w grantcie PW: „Symulacja komputerowa rozkładu natężeń dyfrakcyjnych pochodzących od struktur o jednowymiarowym nieporządku” Nr 503/051/017/8 realizowany w Wydziale FTiMS PW, Warszawa.
- 1999/2000 Główny wykonawca w grantcie: „Badanie wpływu rozkładu centrów punktowych na struktury politypowe kryształów  $A^{II}B^{VI}$ ” 503 G 105000280009 realizowany w Instytucie Fizyki PW, Warszawa.
- 2000/2001 Kierownik w grantcie: „Struktury politypowe z jednowymiarowym nieuporządkowaniem warstw” Nr 503 g 1050 00760000 realizowany w Instytucie Fizyki PW, Warszawa.
- 2000/2001 Wykonawca w grantcie KBN: „Otrzymywanie i charakteryzacja magnetycznych azotków metali grupy III” Nr 510G 1050 0022 000. Kierownik prof. nzw. dr hab. L. Adamowicz.
- 2001-205 Wykonawca: „Ferromagnetic semiconductors and novel magnetic-semiconductor heterostructures for improved knowledge on spintronics” grant FENIKS Nr umowy G5-CT 2001-00535.
- 2001-2004 Wykonawca w związonym z FENIKSem specjalnym programie badawczym ”Półprzewodniki ferromagnetyczne i nowe heterostruktury dla spintroniki” decyzja Nr 115/E-343?SPUB-M/5.PR UE/DZ 255/2001-2003.
- 2001-2003 Wykonawca w grantcie: „Azotek galu o wysokiej wydajności świecenia w obszarze widzialnym jako materiał na płaskie wyświetlacze” Nr 7T08A04420.
- 2002/2003 Kierownik w grantcie: „Analiza struktur warstwowych o jednowymiarowym nieporządku metodą symulacji komputerowych” Nr 503 G 1050 0054000, realizowany w Instytucie Fizyki PW, Warszawa.
- 2002-2005 Wykonawca w grantcie: ”Elektronika spinowa nowe materiały dla elektroniki” grant KBN Nr Umowy PBZ-KBN-044/PO3/2001.
- 2004/2005 Kierownik w grantcie: „Zastosowanie metody Monte Carlo do analizy struktur o jedno wymiarowym nieporządku” Nr 503G 1050 002305, realizowany na Wydziale Fizyki PW, Warszawa.
- 2005-2008 Wykonawca w grantcie KBN: „Modelowanie chemiczne polimerów wysoko spinowych” Nr 3 T09A 100 29, kierownik prof. nzw. dr hab. I. Kulszewicz-Bajer
- 2008-2009 Wykonawca w projekcie współpracy polsko-francuskiej Polonium „Fizyka i chemia polimerów wysokospinowych”.
- 2009-2013 Wykonawca w grantcie "Wytwarzanie półprzewodników magnetycznych przy użyciu wysokoenergetycznych impulsów plazmowych" grant NN 507473137
- 2013 Wykonawca w grantcie "Lokalizacja manganu przy użyciu metody cPIXE w germanie implantowanym manganem i wygrzewanym impulsami plazmy" Grant 2787/SPIRIT/2013/O
- 2011-2014 Wykonawca w grantcie NCN: „Skoniugowane związki magnetyczne” UMO-2011/01/B/ST5/03903.

2011-2014 Wykonawca w grantie: "Nanomateriałowe podejście do walidacji teorii dla rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych na osnowie azotku galu" Nr grantu NCN: 2011/01/B/ST5/06592.

## **11. Recenzowanie publikacji w czasopismach międzynarodowych i krajowych**

1. *Ferroelectrics*, recenzja manuskryptów: 4
2. *Philosophical Magazine*, recenzja manuskryptów: 2
3. *Synthetic Metals*, recenzja manuskryptów: 2

## **12. Statystyka dotycząca prac autora**

Liczba publikacji w czasopismach indeksowanych w <i>Journal Citation Report</i> :	44
W tym po doktoracie:	40
Indeks Hirscha	10
Liczba cytowań artykułów (wg <i>Web of Science, Science Citation Index</i> ):	607
Liczba cytowań bez autocytowań (wg SCOPUS):	604
Liczba cytowań bez autocytowań (wg <i>Web of Science</i> ):	540
Liczba cytowań bez autocytowań wszystkich współautorów (wg SCOPUS):	485
Sumaryczny <i>impact factor</i> publikacji wg <i>Journal Citation Report</i>	70.462
Liczba pozostałych publikacji:	9

## **13. Dydaktyka, popularyzacja fizyki**

### *Politechnika Warszawska*

Prowadziłem głównie zajęcia w Centralnym Laboratorium Fizyki, Laboratorium II oraz ćwiczenia rachunkowe do wykładów z fizyki, ćwiczenia wyrównawcze dla studentów z różnych wydziałów Politechniki Warszawskiej. Prowadziłem zajęcia na kursach przygotowawczych dla kandydatów na studia wyższe na Politechnice Warszawskiej. Sprawowałem nieformalną opiekę naukową nad dwójką doktorantów prof. S. Podsiadły z Wydziału Chemii Politechniki Warszawskiej w trakcie ich uczestnictwa w pomiarach magnetycznych na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego.

Jestem członkiem Komisji do Przeprowadzania Obrony Prac Dyplomowych na Wydziale Fizyki PW.

Brałem udział w modernizowaniu ćwiczeń w Centralnym Laboratorium Fizyki pisząc materiały uzupełniające do skryptów do ćwiczeń.

### *Uniwersytet Warszawski*

Od roku 1999 do 2007 w ramach współpracy prowadziłem badania naukowe na Uniwersytecie Warszawskim. W latach 2008-2014 byłem zatrudniony na Uniwersytecie Warszawskim na stanowisku specjalisty naukowo-technicznego, dlatego moja praca ze studentami w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Warszawskiego nie miała charakteru formalnego. Tym niemniej bardzo dużo czasu poświęciłem kształceniu studentów wykonujących pomiary magnetyczne w naszej pracowni. Byłem nieformalnym współopiekunem prac licencjackich, magisterskich i doktorskich studentów z Wydziału Fizyki i Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

### *Inna działalność*

W roku 2008 prowadziłem warsztaty „Magnetyzm ciał” w XII LO w Warszawie.