

# AUTOREFERAT

**Maciej J. Winiarski**

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych  
im. Włodzimierza Trzebiatowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

## 1. Dane osobowe

**Maciej Janusz Winiarski**

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego  
Polskiej Akademii Nauk, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław (INTiBS PAN)

email: [m.winiarski@int.pan.wroc.pl](mailto:m.winiarski@int.pan.wroc.pl)

## 2. Wykształcenie

→ **doktor nauk fizycznych** (listopad 2013)

rozprawa doktorska: *"Badanie struktury elektronowej nadprzewodników zawierających atomy żelazowców"*, promotor: dr hab. Małgorzata Samsel-Czekała, wykonana w INTiBS PAN

→ magister inżynier fizyki (lipiec 2009)

jednolite studia na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki Politechniki Wrocławskiej, specjalność: *"fizyczne podstawy informatyki"*, praca dyplomowa: *"Badania ab initio podstawowych własności kryształów ferromagnetycznych Fe, Co i Ni w warunkach równowagi statycznej"*, promotor: dr inż. Paweł Scharoch, wykonana w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej

## 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu

→ **adiunkt** (04.2014 - obecnie) Oddział Teorii Materii Skondensowanej, INTiBS PAN

→ pracownik techniczny: fizyk (12.2013 – 03.2014) Oddział Teorii Materii Skondensowanej, INTiBS PAN

## 4. Wskazanie osiągnięcia naukowego

### 4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego

Jako osiągnięcie, wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789), wskazuję cykl dziewięciu powiązanych tematycznie publikacji zatytułowany:

***"Struktura elektronowa wybranych półprzewodników azotkowych  
wyznaczona z zasad pierwszych"***

### 4.2 Autorzy i tytuły publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

[H1] **M.J. Winiarski**, P. Scharoch, M.P. Polak, *"First principles prediction of structural and electronic properties of  $Tl_xIn_{1-x}N$  alloy"*, Journal of Alloys and Compounds 613 (2014) 33-36. [IF = 2.999]

[H2] P. Scharoch, **M.J. Winiarski**, M.P. Polak, *"Ab initio study of  $In_xGa_{1-x}N$  – Performance of the alchemical mixing approximation"*, Computational Materials Science, 81 (2014) 358-365. [IF = 2.131]

- [H3] E. Piskorska-Hommel, **M.J. Winiarski**, G. Kunert, I.N. Demchenko, O.D. Roshchupkina, J. Grenzer, J. Falta, D. Hommel, V. Holý, “*The electronic structure of homogeneous ferromagnetic (Ga, Mn)N epitaxial films*”, Journal of Applied Physics 117 (2015) 065702. [IF = 2.101]
- [H4] **M.J. Winiarski**, “*The band-gap of Tl-doped gallium nitride alloys*”, Computational Materials Science 108 (2015) 14-16. [IF = 2.086]
- [H5] **M.J. Winiarski**, “*Origin of band-gap bowing in wurtzite AlN<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> alloys*”, Scripta Materialia 124 (2016) 63-66. [IF = 3.747]
- [H6] **M.J. Winiarski**, “*Electronic structure of wurtzite Tl<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N alloys*”, Materials Chemistry and Physics 198 (2017) 209-213. [IF = 2.210]
- [H7] E. Piskorska-Hommel, **M.J. Winiarski**, G. Kunert, D. Hommel, “*Polarization-dependent XAFS and density functional theory investigations of the quality of the epitaxial GaMnN structure*”, Journal of Alloys and Compounds 725 (2017) 632-638. [IF = 3.779]
- [H8] K. Gas, J.Z. Domagała, R. Jakiela, G. Kunert, P. Dłuzewski, E. Piskorska-Hommel, W. Paszkowicz, D. Sztenkiel, **M.J. Winiarski**, D. Kowalska, R. Szukiewicz, T. Baraniecki, A. Miszczuk, D. Hommel, M. Sawicki, “*Impact of substrate temperature on magnetic properties of plasma-assisted molecular beam epitaxy grown (Ga,Mn)N*”, Journal of Alloys and Compounds 747 (2018) 946-959. [IF = 3.779]
- [H9] **M.J. Winiarski**, “*Band gap evolution of bulk Cu<sub>3</sub>N and monolayer Cu<sub>2</sub>N under nonhydrostatic strain*”, Journal of Solid State Chemistry 266 (2018) 161-165. [IF = 2.179]

Wartości współczynników Impact Factor (IF) podano zgodnie z rokiem opublikowania lub najnowszą dostępną. Sumaryczny IF prac [H1]-[H9] wynosi 25.

Szczegółowy opis mojego wkładu w powyższe publikacje znajduje się w **załączniku nr 4**.

Oświadczenia współautorów dotyczące ich wkładu w powstanie prac zbiorowych [H1,H2,H3,H7,H8] znajdują się w **załączniku nr 5**.

#### 4.3. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników oraz przedstawienie ich ewentualnego wykorzystania

##### Wstęp

Azotki pierwiastków grupy III stanowią wyjątkową rodzinę półprzewodników ze względu na bardzo duży zakres przerw wzbronionych ( $E_g$ ) występujących w AlN (6.3 eV), GaN (3.5 eV) i InN (0.7 eV) [1]. Materiały azotkowe są od wielu lat wykorzystywane do produkcji diód elektroluminescencyjnych (LED), które są podstawą nowoczesnego oświetlenia (żarówki LED) i pozwalają na niezwykle gęsty optyczny zapis danych (Blue-ray). Aktualnie prowadzone są intensywne badania nad zastosowaniem ultrafioletowych diód azotkowych do sterylizacji sprzętu medycznego, odkażania wody oraz w wybranych procesach technologicznych (lakiery światłoutwardzalne etc.). Heterostruktury i kropki kwantowe utworzone z azotków pierwiastków grupy III mogą być wykorzystywane w różnorodnych urządzeniach optoelektronicznych [2], fotodetektorach [3], etc.

Pomimo faktu, że półprzewodniki azotkowe wykazują heksagonalną strukturę typu wurtzytu, mogą być też z powodzeniem wytwarzane w postaci regularnej (blendy cynkowej). Tak uzyskane materiały (Al;Ga;In)N wykazują inną strukturę pasmową niż ich heksagonalne odpowiedniki.

Warto również wspomnieć, że dla azotku galu domieszkowanego atomami manganu w pewnych warunkach przewidywano własności magnetyczne [4], które umożliwiłyby rozwój spintroniki w temperaturze zbliżonej do pokojowej.

### Zastosowane metody badawcze

Obliczenia z zasad pierwszych, oparte o teorię funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory*, DFT) [5, 6], pozwalają na teoretyczne badania własności strukturalnych i elektronowych dowolnych materiałów. Są powszechnie wykorzystywane jako narzędzie wspomagające interpretację wyników eksperymentalnych. Pozwalają na przewidywanie własności materiałów, które nie zostały zbadane eksperymentalnie, a nawet na badania nad układami jeszcze niesyntezowanymi.

W moich badaniach zostały wykorzystane pakiety oprogramowania, Abinit [7] i Wien2k [8], rozwijane przez znane duże grupy naukowe. Warto zauważyć, że obliczenia niektórych wielkości, np. widm rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (ang. *X-ray absorption near edge structure*, XANES), wymagają zastosowania metody pełnego potencjału (Wien2k), podczas gdy inne zadania najwygodniej realizuje się przy użyciu metod pseudopotencjałowych (Abinit).

Optymalizacja strukturalna była wykonywana w ramach przybliżenia lokalnej gęstości elektronowej (ang. *Local Density Approximation*, LDA [9]). Roztwory stałe były modelowane przy pomocy superkomórek, czyli wielokrotności komórki elementarnej z odpowiednimi podstawieniami w wybranych pozycjach atomowych. Superkomórki 2x2x2 można traktować jako dostateczny model roztworów stałych o strukturach wurtzytu i blendy cynkowej, należy jednak pamiętać, że otrzymane wyniki są w pewien sposób obciążone z powodu zastosowania podejścia superkomórkowego.

Ponieważ struktury pasmowe półprzewodników nie są poprawnie opisywane w ramach standardowych przybliżeń potencjału korelacyjno-wymiennego, do ich wyznaczenia został zastosowany popularny w ostatnich latach zmodyfikowany potencjał Beckego-Johnsona w połączeniu z LDA (MBJLDA [10]). Jest on szczególnie pomocny przy badaniach roztworów stałych, ponieważ w ich przypadku zastosowanie funkcjonałów hybrydowych (obliczenia energii bezpośredniej wymiany) byłoby niezwykle kosztowne obliczeniowo.

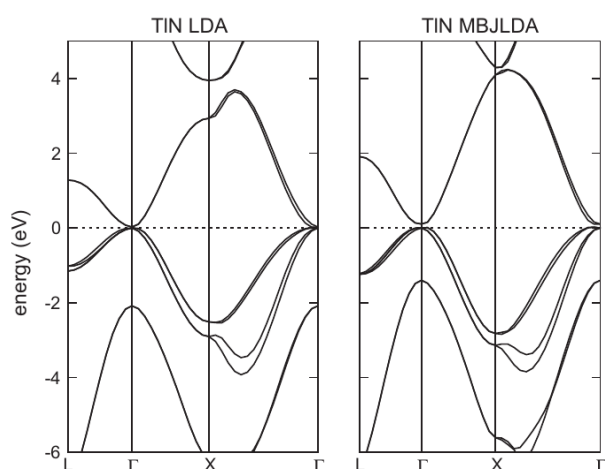
### Cel naukowy prac

Prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego miały na celu zaproponowanie możliwych strategii inżynierii przerwy wzbronionej w wybranych materiałach azotkowych poprzez tworzenie roztworów stałych [H1, H2, H4, H5, H6] oraz stosowanie naprężeń/odkształceń [H9]. Zbadano również własności magnetyczne i strukturę elektronową cienkich warstw GaN [H3, H7, H8] domieszkowanych jonami manganu, we współpracy z grupami doświadczalnymi z Niemiec i Polski.

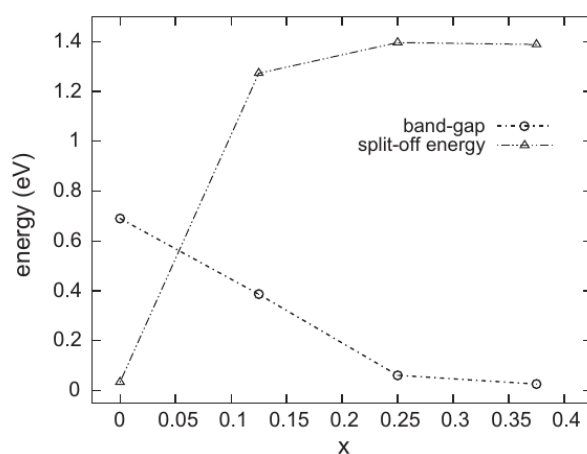
## Omówienie prac

- [H1] M.J. Winiarski, P. Scharoch, M.P. Polak, “*First principles prediction of structural and electronic properties of  $Tl_xIn_{1-x}N$  alloy*”, Journal of Alloys and Compounds 613 (2014) 33-36.

W tej pracy zbadano strukturę elektronową roztworów stałych hipotetycznego azotku talu z azotkiem indu o strukturze blendy cynkowej. W pełni relatywistyczne obliczenia DFT struktury pasmowej przewidują tzw. *odwróconą przerwę wzbronioną* w TIN, co jest charakterystyczną cechą izolatorów topologicznych. Warto podkreślić, co zobrazowano na Rys. 1, że zastosowanie dedykowanego dla półprzewodników funkcjonału MBJLDA zmniejsza rozszczepienie pomiędzy pasmami lekkich i ciężkich dziur w punkcie  $\Gamma$  w strefie Brillouina oraz poszerza przerwę wzbronioną ( $E_g = 100$  meV), co jest następstwem bardzo silnego oddziaływania spinowo-orbitalnego w TIN.



Rys. 1: Struktury pasmowe TIN obliczone w ramach LDA (lewy panel) i MBJLDA (prawy panel)



Rys. 2: Przerwa wzbroniona (*band-gap*) oraz rozszczepienie pomiędzy pasmami lekkich i ciężkich dziur w punkcie  $\Gamma$  w strefie Brillouina (*split-off energy*) obliczone (MBJLDA) dla materiałów  $Tl_xIn_{1-x}N$  o strukturze blendy cynkowej.

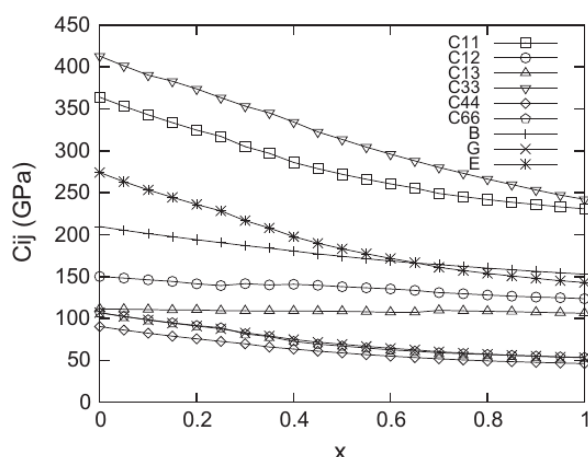
Obecność jonów talu w materiałach  $Tl_xIn_{1-x}N$  może prowadzić do wyraźnego zwężenia ich przerwy wzbronionej w porównaniu z przypadkiem czystego InN, analogicznie do intensywnie badanych w poprzednich latach zjawisk w półprzewodnikach III-V domieszkowanych bizmutem [11]. Jak przedstawiono na Rys. 2, dla  $x = 0.25$  w układach  $Tl_xIn_{1-x}N$  przewiduje się prawie całkowite zamknięcie przerwy wzbronionej. Można oczekiwać, że roztwory stałe z  $x > 0.25$  będą wykazywały jej inwersję, podobnie do przypadku czystego TIN. Nawet dla niewielkich  $x$  występuje znaczący wzrost rozszczepienia pomiędzy pasmami lekkich i ciężkich dziur w punkcie  $\Gamma$  w strefie Brillouina (*split-off energy*), co jest pożądane z aplikacyjnego punktu widzenia ze względu na słumienie niepromienistej rekombinacji Augera w takich materiałach.

Wyniki pracy [H1] wskazują na roztwory stałe  $Tl_xIn_{1-x}N$  jako interesujące materiały do zastosowań optoelektronicznych wymagających niższej  $E_g$  niż 0.7 eV. Układy  $Tl_xIn_{1-x}N$  o dostatecznie dużej zawartości talu mogą być izolatorami topologicznymi.

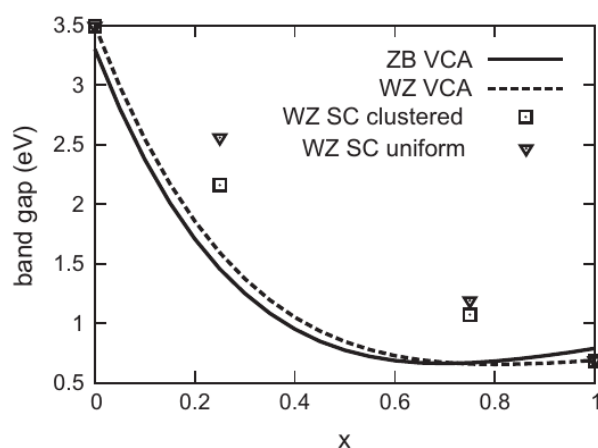
[H2] P. Scharoch, M.J. Winiarski, M.P. Polak, “*Ab initio study of  $In_xGa_{1-x}N$  – Performance of the alchemical mixing approximation*”, Computational Materials Science, 81 (2014) 358-365.

W tej pracy przedstawiono wyniki badań własności elastycznych i struktury elektronowej materiałów  $In_xGa_{1-x}N$  w ramach tzw. *mieszania alchemicznego (alchemical mixing)*, czyli implementacji przybliżenia wirtualnego kryształu (Virtual Crystal Approximation, VCA) dla pseudopotencjałów zachowujących normę [7]. To podejście do modelowania roztworów stałych prowadzi do zadowalającej zgodności pomiędzy otrzymanymi własnościami strukturalnymi/elastycznymi badanych układów, np. stałych elastycznych  $In_xGa_{1-x}N$  przedstawionych na Rys. 3, względem wyników obliczeń superkomórkowych. Można zauważyć, że zależności badanych wielkości w funkcji składu danego roztworu stałego wykazują pewne odstępstwa od liniowości, jednak w przypadku roztworów stałych składających się z atomów, których liczby atomowe znacznie się różnią, takie efekty są powszechne również w ramach obliczeń superkomórkowych [12].

Relaksacja lokalnych wiązań i położeń atomowych w modelach układach jest ograniczona przez niewielki rozmiar superkomórek i arbitralnie wybrane konfiguracje atomowe, które nie oddają losowych konfiguracji rzeczywistego roztworu stałego. Jednakże przybliżenie potencjału koherentnego (*Coherent Potential Approximation, CPA*), nie jest dostępne dla metod DFT opartych o bazę fal płaskich.



Rys. 3: Stałe elastyczne obliczone (LDA) dla  $In_xGa_{1-x}N$  o strukturze wurtzytu.



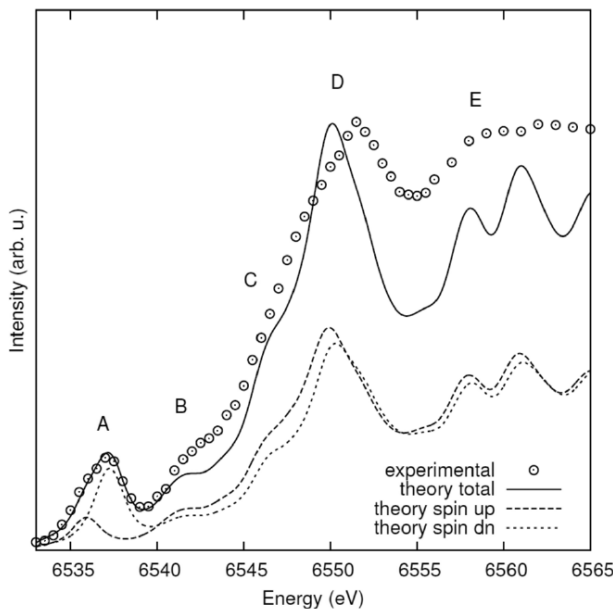
Rys. 4: Przerwy wzbronione (*band gap*) obliczone (MBJLDA) dla  $In_xGa_{1-x}N$  o strukturze blendy cynkowej i wurtzytu. Wyniki alchemiczne (linie, VCA) oraz obliczone dla superkomórek (punkty).

Jak przedstawiono na Rys. 4, relaksacja lokalnych wiązań pomiędzy atomami układów  $In_xGa_{1-x}N$ , jest kluczowa dla poprawnego opisu struktury elektronowej tych półprzewodnikowych roztworów stałych. Przerwy wzbronione badanych materiałów są silnie zaniżone w ramach przybliżenia alchemicznego nawet w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla superkomórek, w których zastosowano możliwie skupione konfiguracje atomów indu. Warto wspomnieć, że może również wystąpić przeciwny efekt, np. dla  $AlN_{1-x}P_x$  [14] wartości  $E_g$  z obliczeń alchemicznych są wyraźnie zawyżone w porównaniu z wynikami obliczeń superkomórkowych.

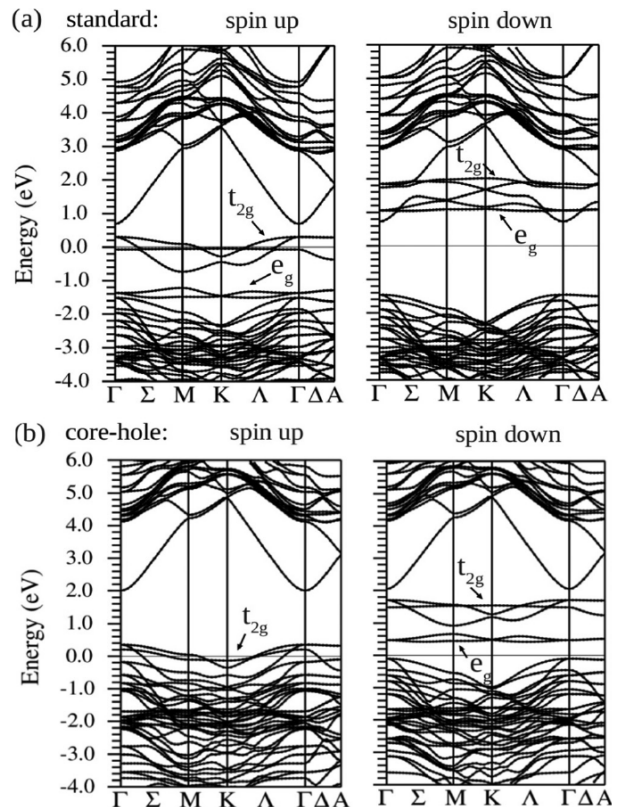
Dyskusja przeprowadzona w pracy [H2] prowadzi do wniosku, że do badania półprzewodnikowych roztworów stałych przybliżenie alchemiczne powinno być stosowane z należytą ostrożnością, ponieważ nie oddaje ono poprawnie struktur pasmowych materiałów wykazujących silne odstępstwo od liniowej zależności  $E_g$  w funkcji składu (tzw. *bowing* przerwy wzbronionej).

[H3] E. Piskorska-Hommel, M.J. Winiarski, G. Kunert, I.N. Demchenko, O.D. Roshchupkina, J. Grenzer, J. Falta, D. Hommel, V. Holý, “The electronic structure of homogeneous ferromagnetic (Ga, Mn)N epitaxial films”, Journal of Applied Physics 117 (2015) 065702.

Teoretyczne badania wykorzystujące model Zenera zasugerowały, że domieszkowany jonami Mn azotek galu o strukturze blendy cynkowej może wykazywać ferromagnetyzm w temperaturze pokojowej [4]. Jednakże rzeczywiste materiały  $Mn_xGa_{1-x}N$  o strukturze wurtzytu wykazują niskie temperatury Curie [13] i relatywnie wysoką magnetyzację w porównaniu z innymi znanymi rozrzedzonymi półprzewodnikami magnetycznymi. W pracy [H3] zbadano strukturę elektronową cienkich warstw  $Mn_xGa_{1-x}N$ . Wykorzystano eksperymentalne pomiary absorpcji rentgenowskiej (*X-ray Absorption Fine Structure*, XAFS) oraz modelowanie oparte o teorię funkcjonału gęstości. Jak przedstawiono na Rys. 5, eksperymentalne widmo XANES dla układu  $Mn_xGa_{1-x}N$  (krawędź K jonu Mn) wykazuje pojedynczy prepik (oznaczony A), który sugeruje obecność jonów  $Mn^{2+}$  w tym materiale. Wyniki teoretycznego modelowania DFT wskazują, że ten element widma jest utworzony głównie przez stany *spin-down* jonów Mn z małym udziałem odpowiadających im stanów *spin-up*. Obecność innych charakterystycznych cech widma eksperymentalnego w wynikach teoretycznych, oznaczonych B, C, D, E na Rys. 5, wskazuje, że standardowe obliczenia DFT w ramach przybliżenia LDA mogą być z powodzeniem stosowane do badania widm absorpcji rentgenowskiej dla tej rodziny układów. Zgodność pomiędzy danymi eksperymentalnymi a wynikami teoretycznymi jest mniej zadowolająca w zakresie wyższej energii (D, E), co jest częściowo związane z ogólnie znanym faktem, że obliczenia LDA prowadzą do znacznego zaniżenia przerw wzbronionych półprzewodników.



**Rys. 5:** Eksperymentalne widmo XANES (krawędź K jonu Mn)  $Mn_xGa_{1-x}N$  dla  $x = 9.5\%$  w porównaniu z wynikami obliczeń dla  $Ga_{15}MnN_{16}$ . Dane eksperymentalne oznaczone kółkami. Wyniki modelowania teoretycznego: widmo całkowite (linia ciągła), wkład stanów spin-up (linia przerywana), wkład stanów spin-down (linia kropkowana). Charakterystyczne elementy widma oznaczone dużymi literami alfabetu.

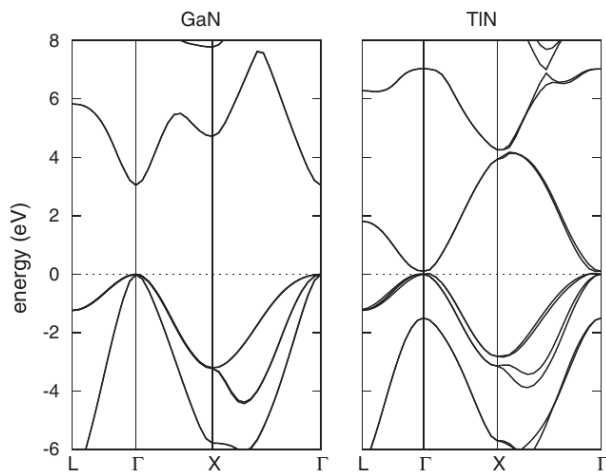


**Rys. 6:** Struktury pasmowe materiału  $Ga_{15}MnN_{16}$  obliczone (LDA) w sposób: (a) standardowy oraz (b) z uwzględnieniem dziury rdzeniowej (*core-hole*) dla atomu Mn.

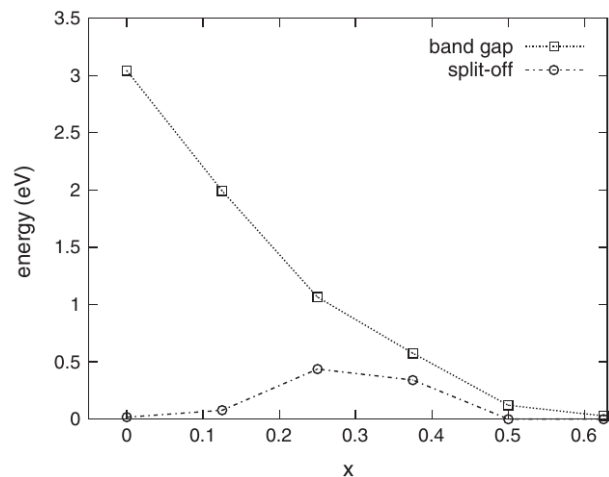
Bardzo dobra zgodność pomiędzy danymi eksperymentalnymi a wynikami modelowania teoretycznego jest wynikiem uwzględnienia dziury rdzeniowej we wzbudzonym jonie Mn. Jak przedstawiono na Rys. 6, dziura rdzeniowa powoduje przesunięcie się części pasm  $t_{2g}$  *spin-up* pod poziom Fermiego. Prawie całkowite wypełnienie tych pasm prowadzi do powstania charakterystycznej składowej prepiku *A* o niewielkiej amplitudzie w porównaniu z wkładem nieobsadzonych pasm  $t_{2g}$  *spin-down*. Biorąc pod uwagę częściowe wypełnienie pasm  $t_{2g}$  *spin-up*, stan walencyjny jonów Mn został ostatecznie oszacowany na 2.4+, co wskazuje na mieszaninę jonów  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  w badanych układach  $Mn_xGa_{1-x}N$ .

[H4] M.J. Winiarski, “The band-gap of Tl-doped gallium nitride alloys”, Computational Materials Science 108 (2015) 14-16.

Podobnie do pracy [H1], w pracy [H4] zaprezentowano wyniki w pełni relatywistycznych obliczeń struktury pasmowej dla roztworów stałych  $Tl_xGa_{1-x}N$  o strukturze blendy cynkowej. Struktury pasmowe GaN i TiN zostały przedstawione na Rys. 7. Warto zauważyć, że przerwa wzbroniona azotku galu,  $E_g = 3.04$  eV, wyznaczona przy użyciu funkcjonału MBJLDA, jest zauważalnie niższa niż odpowiadająca jej  $E_g = 3.30$  eV dla fazy wurtzytu. Ponadto rozszczepienia pasm walencyjnych w GaN, wynikające z oddziaływania spinowo-orbitalnego, są prawie niewidoczne w skali Rys. 7, podczas gdy dla TiN są bardzo wyraźne, np. na linii  $\Gamma$ -X w strefie Brillouina.



Rys. 7: Struktury pasmowe GaN (lewy panel) i TiN (prawy panel) obliczone w ramach podejścia MBJLDA.



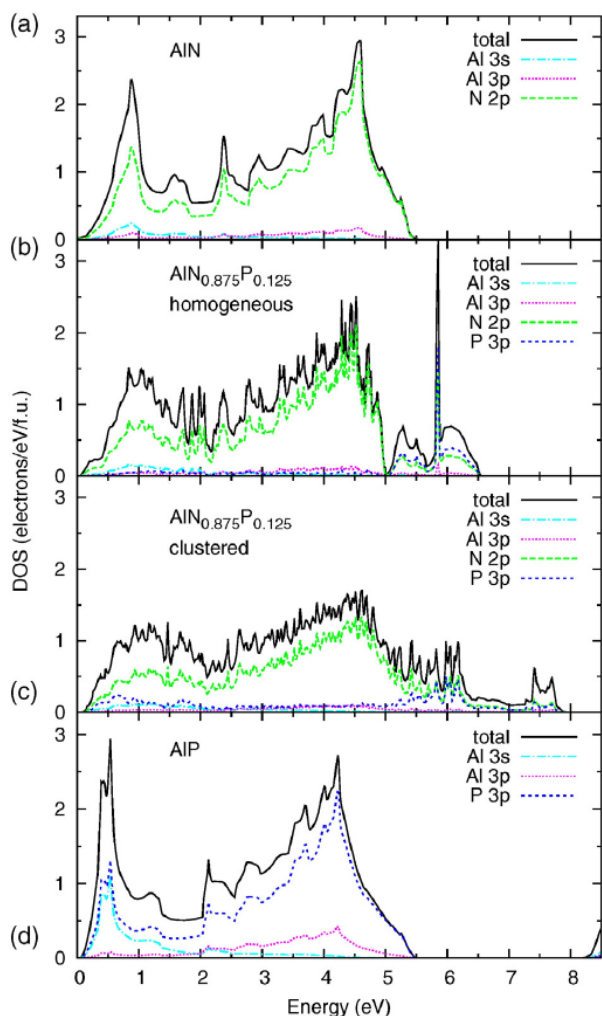
Rys. 8: Przerwa wzbroniona (*band-gap*) oraz rozszczepienie pomiędzy pasmami lekkich i ciężkich dziur w punkcie  $\Gamma$  w strefie Brillouina (*split-off energy*) obliczone (MBJLDA) dla materiałów  $Tl_xGa_{1-x}N$  o strukturze blendy cynkowej.

Przerwy wzbronione wyznaczone dla roztworów stałych  $Tl_xGa_{1-x}N$  zostały przedstawione na Rys. 8. Można zauważyć, że w odróżnieniu od przypadku  $Tl_xIn_{1-x}N$  [H1] układy na bazie azotku galu wykazują odstępstwo od liniowej zależności przerwy wzbronionej w funkcji składu  $x$  (tzw. *bowing*  $E_g$ ). Zerowa wartość  $E_g$  jest przewidywana dla układów o dużej zawartości talu ( $x > 0.5$ ). Ponadto rozszczepienia pomiędzy pasmami lekkich i ciężkich dziur w punkcie  $\Gamma$  strefy Brillouina uzyskane dla wszystkich badanych materiałów  $Tl_xGa_{1-x}N$  są zdecydowanie niższe w porównaniu z wynikami otrzymanymi dla  $Tl_xIn_{1-x}N$ .



[H5] M.J. Winiarski, “Origin of band-gap bowing in wurtzite  $AlN_{1-x}P_x$  alloys”, Scripta Materialia 124 (2016) 63-66.

Wcześniejsze badania dla hipotetycznych układów  $AlN_{1-x}P_x$  o strukturze blendy cynkowej [14] zasugerowały bardzo silne odstępstwo od liniowości zależności przerwy wzbronionej  $E_g(x)$  takich materiałów. Jest ono znacznie silniejsze niż te obserwowane dotychczas w potrójnych roztworach stałych azotków pierwiastków grupy III (np.  $In_xGa_{1-x}N$  [H2, 12]). W pracy [H5] zostały zbadane własności strukturalne i struktury pasmowe materiałów  $AlN_{1-x}P_x$  o strukturze wurtzytu. Zastosowano dwa przeciwne podejścia do budowy superkomórek dla roztworów stałych. Rozważono zarówno przypadki możliwe jednorodnego rozproszenia atomów P (*homogeneous*) jak i efekty związane z ich segregacją (*clustered*).



**Rys. 9:** Gęstości stanów obliczone (MBJLDA) dla wybranych materiałów  $AlN_{1-x}P_x$ : (a)  $AlN$ , (b)  $AlN_{0.875}P_{0.125}$  (jednorodne, *homogeneous*), (c)  $AlN_{0.875}P_{0.125}$  (skupione, *clustered*), (d)  $AlP$ .

Wyniki przedstawione w pracy [H5] wskazują, że inżynieria przerwy wzbronionej w  $AlN$  może być z powodzeniem realizowana poprzez domieszkowanie niewielkimi ilościami fosforu. Warto wspomnieć, że dla układów  $AlN_{1-x}P_x$  o niewielkim rozproszeniu atomów P, dla  $x > 0.2$  możliwe może być uzyskanie równie wąskich  $E_g$  jak ta w  $InN$  [H2, 12].

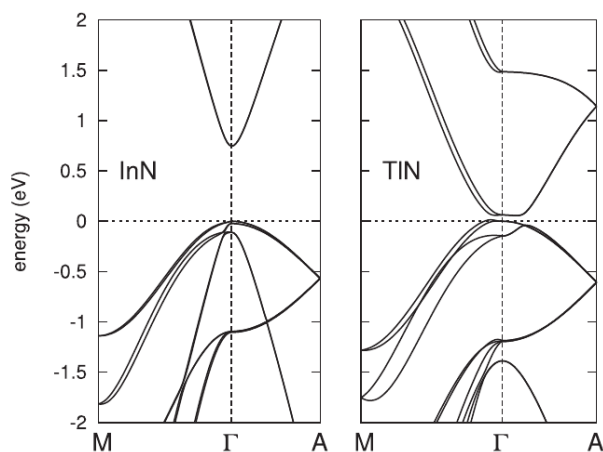
Jak można było oczekiwać, podobnie do zjawisk obserwowanych w wybranych roztworach stałych azotków grupy III [12], skupianie się atomów P w układach  $AlN_{1-x}P_x$  prowadzi w nich do jeszcze głębszego *bowingu*  $E_g$  niż przewidziano dla ich jednorodnych odpowiedników.

W materiałach półprzewodnikowych zawierających niewielkie ilości azotu, nazywanych *rozrzedzonymi azotkami*, niezwykle silna redukcja  $E_g$  jest spowodowana przez tworzenie pasm stanów pochodzących z atomów azotu poniżej minimum pasma przewodnictwa układu gospodarza (np.  $GaAs$  i  $GaP$  [15]). Takich efektów należy również oczekiwać w materiałach  $AlN_{1-x}P_x$  z wysokimi  $x$ . Tymczasem, jak zobrazowano na Rys. 9, w reżimie niskich  $x$  następuje podobne zjawisko, w którym stany pochodzące z atomów fosforu tworzą maksima ponad wierzchołkiem pasma walencyjnego  $AlN$ .

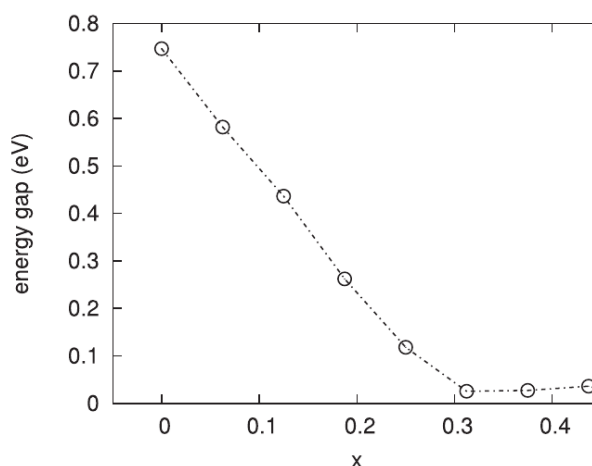
W przypadku skupiania się jonów P w takich układach następuje włączenie stanów 3p fosforu do pasma walencyjnego  $AlN$ , co prowadzi do bardzo wyraźnego powiększenia jego szerokości i jeszcze silniejszego zwięźnienia przerwy wzbronionej w porównaniu z  $AlN_{1-x}P_x$  o możliwie jednorodnych konfiguracjach atomowych.

[H6] M.J. Winiarski, “*Electronic structure of wurtzite  $Tl_xIn_{1-x}N$  alloys*”, *Materials Chemistry and Physics* 198 (2017) 209-213.

W tej pracy badania zapoczątkowane w publikacji [H1] są kontynuowane dla roztworów stałych azotków talu i indu o strukturze wurtzytu. Jak zaprezentowano na Rys. 10, struktury pasmowe tych układów są bardziej złożone w porównaniu z otrzymanymi dla ich odpowiedników o regularnej strukturze blendy cynkowej (przedstawionymi na Rys. 1). Wywołana przez silne sprzężenie spinowo-orbitalne przerwa wzbroniona w heksagonalnym TiN o wartości 63 meV jest węższa niż w przypadku tego samego materiału o strukturze regularnej.



Rys. 10: Struktury pasmowe InN (lewy panel) i TiN (prawy panel) obliczone w ramach MBJLDA.



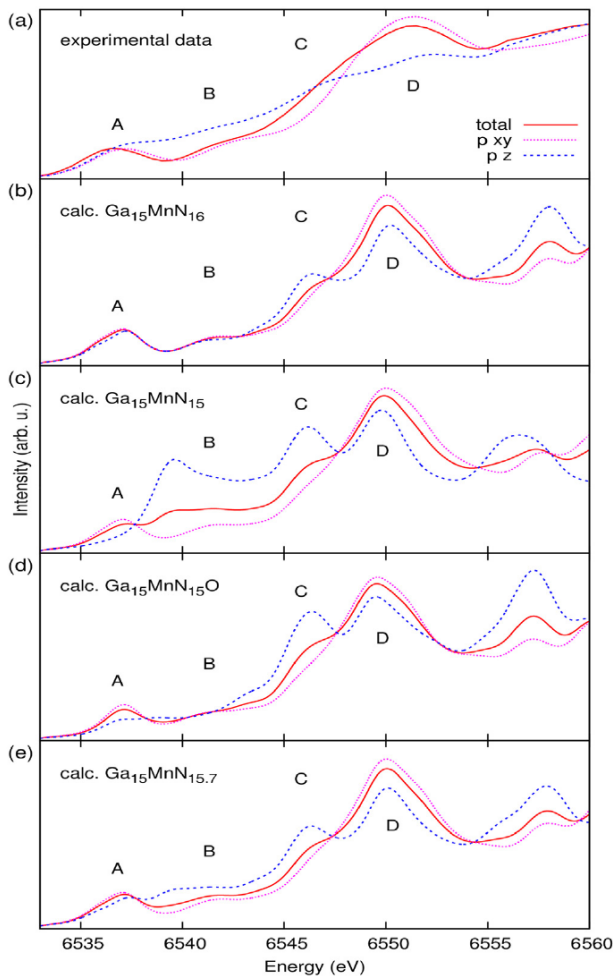
Rys. 11: Przerwy wzbronione w  $Tl_xIn_{1-x}N$  obliczone w ramach MBJLDA.

Wartości przerwy wzbronionej w funkcji zawartości talu w roztworach stałych  $Tl_xIn_{1-x}N$  zostały przedstawione na Rys. 11. Warto zauważyć, że zależność  $E_g(x)$  dla  $x < 0.3$  wykazuje liniowy charakter, co jest również charakterystyczną własnością  $Tl_xIn_{1-x}N$  o strukturze blendy cynkowej [H1] oraz innych półprzewodników III-V domieszkowanych bizmutem [11]. Wyniki zaprezentowane w pracy [H6] potwierdzają koncepcję, że domieszkowanie azotku indu talem może być efektywną strategią do uzyskania wąskich przerw wzbronionych, które były dotychczas niedostępne w materiałach opartych o azotki grupy III. Spadek  $E_g$  o 26 meV/%Tl, przewidziany tutaj dla  $Tl_xIn_{1-x}N$  jest porównywalny z otrzymywanymi eksperymentalnie oraz wyznaczonymi teoretycznie wynikami dla  $GaSb_{1-x}Bi_x$  oraz  $InSb_{1-x}Bi_x$  [11].

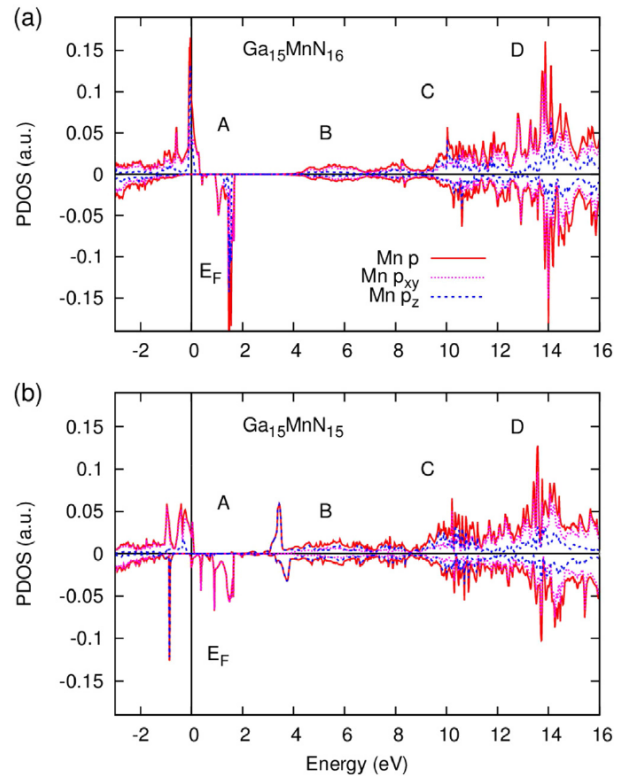
[H7] E. Piskorska-Hommel, M.J. Winiarski, G. Kunert, D. Hommel, “*Polarization-dependent XAFS and density functional theory investigations of the quality of the epitaxial GaMnN structure*”, *Journal of Alloys and Compounds* 725 (2017) 632-638.

W tej pracy przedstawiono kontynuację badań zapoczątkowanych w pracy [H3]. W literaturze dla materiałów GaMnN były dotychczas dostępne wyniki standardowych pomiarów absorpcji rentgenowskiej XAFS, tymczasem w pracy [H7] zaprezentowano wyniki pomiarów i obliczeń teoretycznych widm z polaryzacją, czyli dla wiązki promieniowania padającej na próbkę prostopadle ( $p_{xy}$ ) lub równoległe do jej powierzchni ( $p_z$ ). Jak przedstawiono na Rys. 12 (a) dane eksperymentalne wykazują zaskakującą rozbieżność pomiędzy widmami uzyskanymi dla polaryzacji  $p_{xy}$  i  $p_z$ . Przebieg widma  $p_{xy}$  przypomina ten znany ze standardowych pomiarów (oznaczony *total*), podczas gdy widmo  $p_z$  nie wykazuje ani prepiku A, ani dalszych charakterystycznych własności (B, C, D). Ponieważ obliczenia teoretyczne dla idealnego

kryształu  $\text{Ga}_{15}\text{MnN}_{16}$  (Rys. 12 (b)) nie pozwalają na wytłumaczenie ww. rozbieżności pomiędzy widmami  $p_{xy}$  i  $p_z$ , rozpatrzono wpływ obecności wybranych defektów w pobliżu jonu Mn na przebieg modelowych widm. Materiały GaMnN cechuje charakter typu  $n$ , związany z obecnością w nich luk azotowych ( $\text{Ga}_{15}\text{MnN}_{15}$ ). Badane próbki zawierają również pewną ilość tlenu ( $\text{Ga}_{15}\text{MnN}_{15}\text{O}$ ) w warstwie powierzchniowej. Jak można zauważyć na Rys. 12 (c, d), widma obliczone dla zdefektowanych układów wykazują bardzo wyraźne różnice pomiędzy przebiegami  $p_{xy}$  i  $p_z$ . Szczegółowe porównanie pomiędzy wynikami teoretycznego modelowania i danymi eksperymentalnymi doprowadziło do wypadkowego widma ( $\text{Ga}_{15}\text{MnN}_{15.7}$ ), zobrazowanego na Rys. 12 (e), które spośród rozważanych teoretycznie przypadków wykazuje największe podobieństwo do danych eksperymentalnych. Przy polaryzacji  $p_z$  pomiary spektroskopii XAFS dowodzą obecności dużej ilości luk azotowych w badanych materiałach GaMnN.



**Rys. 12:** Wypadkowe (*total*) oraz spolaryzowane ( $p_{xy}$ ,  $p_z$ ) widma XANES: (a) dane eksperymentalne, (b)  $\text{Ga}_{15}\text{MnN}_{16}$ , (c)  $\text{Ga}_{15}\text{MnN}_{15}$ , (d)  $\text{Ga}_{15}\text{MnN}_{15}\text{O}$ , (e)  $\text{Ga}_{15}\text{MnN}_{15.7}$ .

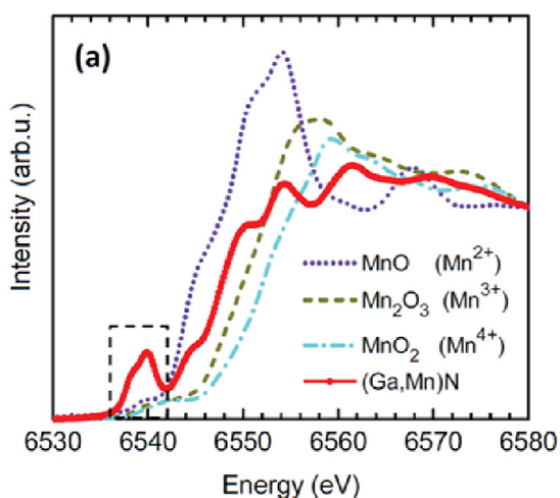


**Rys. 13:** Gęstości stanów Mn  $p$  z podziałem na stany  $p_{xy}$  i  $p_z$  obliczone (LDA) dla (a)  $\text{Ga}_{15}\text{MnN}_{16}$  (idealny kryształ) i (b)  $\text{Ga}_{15}\text{MnN}_{15}$  (luka azotowa w pobliżu jonu Mn). Obszary związane z charakterystycznymi cechami widma z Rys. 12, oznaczone wielkimi literami.

Jak przedstawiono na Rys. 13, obecność luki azotowej w pobliżu jonu Mn w materiałach GaMnN o strukturze wurtzytu powoduje istotne zmiany przebiegu gęstości stanów zarówno dla kanału *spin-up* jak i *spin-down*. W przypadku  $\text{Ga}_{15}\text{MnN}_{15}$  stany  $p_z$  nie występują w pobliżu poziomu Fermiego ( $E_F$ ), przez co charakterystyczny dla widm XANES dla materiałów GaMnN prepik A jest nieobecny dla tej polaryzacji.

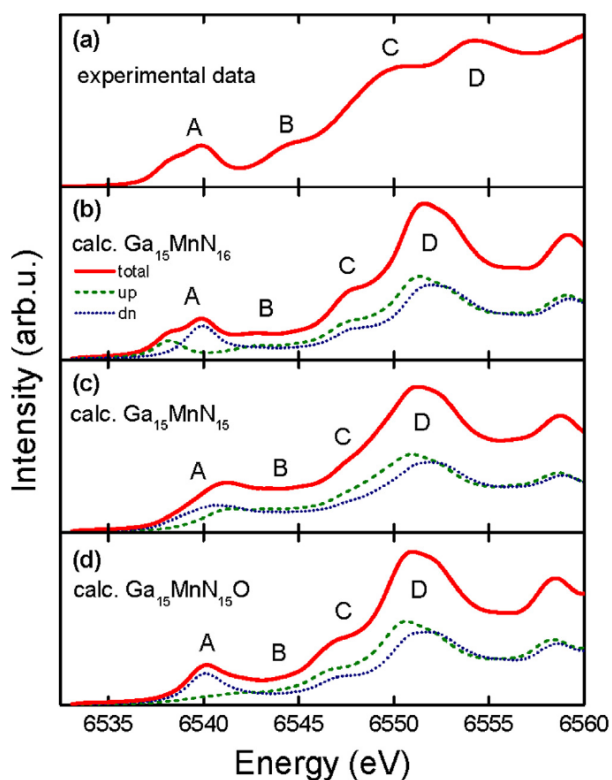
Ostatecznie wyniki eksperymentalne dla polaryzacji  $p_z$  są obarczone efektami związanymi z padaniem wiązki promieniowania na powierzchnię próbki pod bardzo niewielkim kątem, przez co pomiar następuje tylko dla tej części próbki, podczas gdy standardowy i prostopadły kierunek padania wiązki pozwala na głęboką penetrację materiału i pozyskanie informacji o strukturze elektronowej jego wnętrza.

[H8] K. Gas, J.Z. Domagała, R. Jakiela, G. Kunert, P. Dłuzewski, E. Piskorska-Hommel, W. Paszkowicz, D. Sztenkiel, M.J. Winiarski, D. Kowalska, R. Szukiewicz, T. Baraniecki, A. Miszczuk, D. Hommel, M. Sawicki, “Impact of substrate temperature on magnetic properties of plasma-assisted molecular beam epitaxy grown (Ga,Mn)N”, Journal of Alloys and Compounds 747 (2018) 946-959.



Rys. 14: Widma eksperymentalne spektroskopii XANES (krawędź K atomu Mn) dla badanego materiału (Ga,Mn)N oraz referencyjnych tlenków manganu o różnych stopniach utlenienia.

Rys. 15 (po prawej): Wypadkowe (*total*) oraz częściowe (*spin-up/down*) widma XANES: (a) dane eksperymentalne, (b)  $\text{Ga}_{15}\text{MnN}_{16}$ , (c)  $\text{Ga}_{15}\text{MnN}_{15}$ , (d)  $\text{Ga}_{15}\text{MnN}_{15}\text{O}$ .

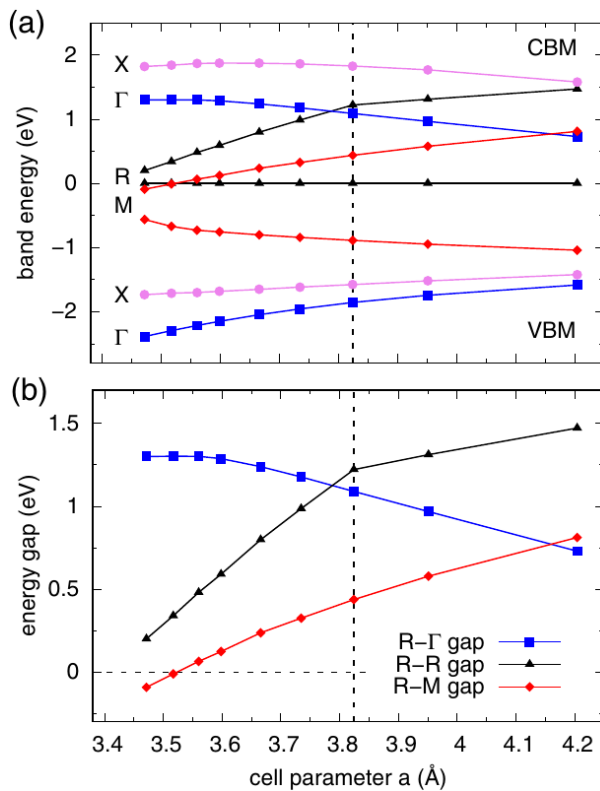


Jest to kolejna po [H3] i [H7] praca dotycząca struktury elektronowej ferromagnetycznych warstw (Ga,Mn)N. Jak przedstawiono na Rys. 14, uzyskany w pomiarach XANES prepik dla krawędzi K jonów Mn w danych próbkach jest poszerzony w porównaniu z danymi zaprezentowanymi w pracy [H3], pomimo że materiały badane w obydwu pracach zostały uzyskane w zbliżonych warunkach. Badania teoretyczne, analogiczne do tych zaprezentowanych w pracy [H7], wskazują, że zadowalającą zgodność pomiędzy eksperymentalnymi i modelowymi widmami XANES można uzyskać dla idealnego modelu kryształu  $\text{Ga}_{15}\text{MnN}_{16}$ , co zobrazowano na Rys. 15. Należy jednak podkreślić, że w odróżnieniu od wcześniejszych prac [H3, H7], w pracy [H8] zostały wykorzystane standardowe obliczenia bez uwzględnienia dziury rdzeniowej dla jonu Mn, dzięki czemu uzyskano odpowiednie poszerzenie prepiku A. Zatem materiały (Ga,Mn)N badane w tej pracy wykazują inną strukturę elektronową i należy oczekiwać przewagi jonów  $\text{Mn}^{3+}$  nad jonami  $\text{Mn}^{2+}$  w obecnej w nich mieszaninie jonów Mn. Należy też wspomnieć, że głównym celem pracy [H8]

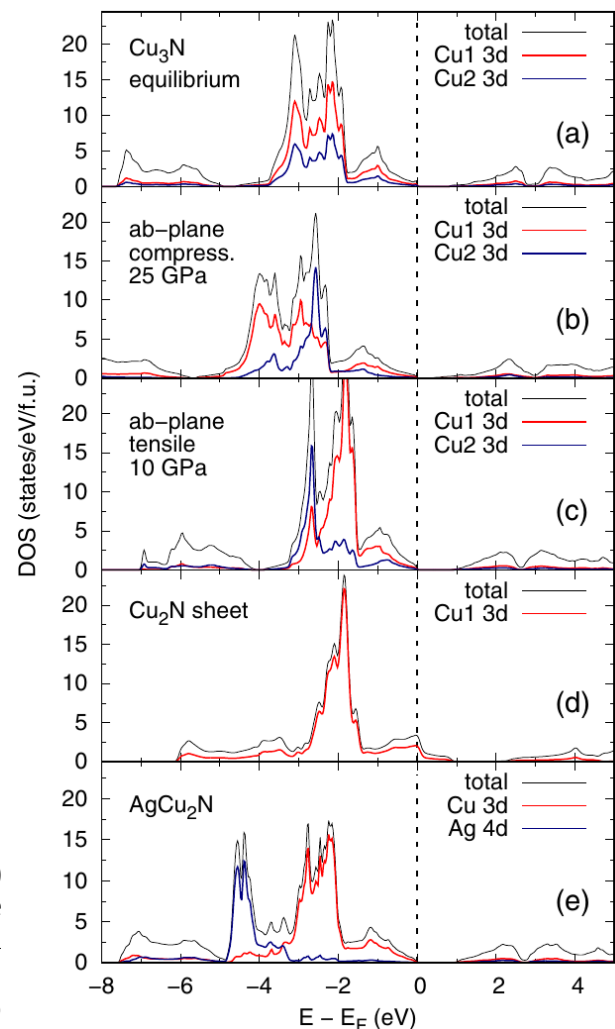
była kompleksowa analiza, oparta o obszerny zbiór wyników eksperymentalnych, jaki wpływ na własności cienkich warstw (Ga,Mn)N mają warunki ich wzrostu.

[H9] M.J. Winiarski, “Band gap evolution of bulk  $\text{Cu}_3\text{N}$  and monolayer  $\text{Cu}_2\text{N}$  under nonhydrostatic strain,” Journal of Solid State Chemistry 266 (2018) 161-165.

Azotek miedzi  $\text{Cu}_3\text{N}$  wykazuje wysoką zmienność przerwy wzbronionej w zależności od warunków w jakich został uzyskany [16]. W pracy [H9] przeanalizowano wpływ dwuosiowych odkształceń komórki elementarnej w płaszczyźnie  $ab$  na strukturę elektronową  $\text{Cu}_3\text{N}$  oraz hipotetycznej monowarstwy  $\text{Cu}_2\text{N}$ . Ponadto zaproponowano  $\text{Cu}_2\text{AgN}$  jako układ o prostej przerwie wzbronionej. Jak przedstawiono na Rys. 16 (a), dwuosiowe odkształcenia rozciągające mogą prowadzić w  $\text{Cu}_3\text{N}$  do zmiany charakteru skośnej przerwy z  $R$ - $M$  na  $R$ - $\Gamma$ . Należy podkreślić, że otrzymane teoretycznie (MBJLDA) wartości przerwy wzbronionej dla tego związku są istotnie niższe od wyników pomiarów eksperymentalnych. Ponieważ żadne rozważane hydrostatyczne i niehydrostatyczne odkształcenia komórki elementarnej  $\text{Cu}_3\text{N}$  nie prowadzą do silnego wzrostu  $E_g$  w tym układzie, można oczekiwać, że eksperymentalne wartości  $E_g$  są zdominowane przez efekt Bursteina-Mossa (podobnie do przypadku  $\text{InN}$  [1]).



**Rys. 16:** (a) Wierzchołek pasma walencyjnego (VBM) i dno pasma przewodnictwa (CBM) obliczone w wybranych punktach  $\mathbf{k}$  w strefie Brillouina dla  $\text{Cu}_3\text{N}$  w warunkach dwuosiowych odkształceń komórki elementarnej w płaszczyźnie  $ab$ . Pionową linią przerywaną oznaczono równowagowy parametr sieciowy  $a$ ; (b) wybrane przerwy energetyczne w funkcji parametru sieciowego  $a$ .



**Rys. 17:** Gęstości stanów: (a)  $\text{Cu}_3\text{N}$  - warunki równowagowe, (b)  $\text{Cu}_3\text{N}$  - dwuosiowe ściskanie, (c)  $\text{Cu}_3\text{N}$  - dwuosiowe rozciąganie, (d) monowarstwa  $\text{Cu}_2\text{N}$ , (e)  $\text{Cu}_2\text{AgN}$ .



Ewolucja gęstości stanów w  $\text{Cu}_3\text{N}$  w warunkach dwuosiowych odkształceń, którą zobrazowano na Rys. 17, wskazuje na dwie klasy atomów Cu (Cu1 i Cu2) w tym układzie. Przebieg gęstości stanów monowarstwy  $\text{Cu}_2\text{N}$  jest podobny do tego dla Cu1 w dwuosiowo odkształconym  $\text{Cu}_3\text{N}$ , jednak układ ten wykazuje metaliczny charakter ze względu na przesunięcie energii Fermiego do pasma walencyjnego.

Tymczasem hipotetyczny materiał  $\text{Cu}_2\text{AgN}$  w warunkach równowagowych może być półprzewodnikiem o prostej przerwie energetycznej.

Wyniki przedstawione w pracy [H9] wskazują, że podobnie do przypadku InN [1], przerwy wzbronione wysokiej jakości materiałów  $\text{Cu}_3\text{N}$  powinny być istotnie niższe niż dotychczas opublikowane w literaturze (np. 1.2-1.7 eV [16]) oraz sugerują możliwość inżynierii przerwy wzbronionej w takich układach poprzez formowanie nowych materiałów zawierających jony Ag.

## Podsumowanie

W pracach [H4, H6] pokazano, że domieszkowanie talem może prowadzić do silnego zwężenia przerw wzbronionych w azotkach indu i galu, co dla odpowiednich zawartości talu może pozwolić na uzyskanie przerw wzbronionych poniżej 0.7 eV, dotychczas niedostępnych w azotkach pierwiastków grupy III. Ponadto dla dużych zawartości talu w roztworach stałych  $\text{TlInN}$  można oczekiwać inwersji przerwy wzbronionej, która jest charakterystyczna dla izolatorów topologicznych.

W pracy [H5] przewidziano, że roztwory stałe AlNP o niewielkiej zawartości fosforu również mogą wykazywać relatywnie wąskie przerwy wzbronione. Kolejnym dobrym kandydatem na półprzewodnik azotkowy o wąskiej przerwie wzbronionej jest  $\text{Cu}_3\text{N}$ , dla którego w pracy [H9] wyznaczono  $E_g = 0.44$  eV.

Badania teoretyczne są przydatnym narzędziem do interpretacji wyników pomiarów spektroskopii rentgenowskiej (XANES) dla ferromagnetycznych materiałów GaMnN. W pracach [H3, H7, H8] pokazano różnorodne wyniki ze względu na zastosowane techniki obliczeniowe (dziura rdzeniowa, polaryzacja), co tłumaczy rozbieżności pomiędzy wynikami literaturowymi na temat stanu jonów  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  w azotku galu. Wykazano również bardzo silny wpływ obecności luk azotowych na strukturę elektronową materiałów GaMnN.

## Literatura

- [1] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, “*Band parameters for nitrogen-containing semiconductors*”, Journal of Applied Physics 94 (2003) 3675.
- [2] M. Beeler, E. Trichas, E. Monroy, “*III-nitride semiconductors for intersubband optoelectronics: a review*”, Semiconductor Science and Technology 28 (2013) 074022.
- [3] L. Sang, M. Liao, M. Sumiya, “*A Comprehensive Review of Semiconductor Ultraviolet Photodetectors: From Thin Film to One-Dimensional Nanostructures*”, Sensors 13 (2013) 10482.
- [4] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, “*Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors*”, Science 287 (2000) 1019-1022.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, “*Inhomogeneous Electron Gas*”, Phys. Rev. 136 (1964) B864.

- [6] W. Kohn, L.J. Sham, “*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*”, *Physical Review* 140 (1965) A1133.
- [7] X. Gonze et al., “*First-principles computation of material properties: the ABINIT software project*”, *Computational Materials Science* 25 (2002) 478-492.
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, “*Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems*”, *Computer Physics Communications* 59 (1990) 399-415.
- [9] J.P. Perdew, Y. Wang, “*Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*”, *Physical Review B* 45 (1992) 13244.
- [10] F. Tran, P. Blaha, “*Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential*”, *Physical Review Letters* 102 (2009) 226401.
- [11] M.P. Polak, P. Scharoch, R. Kudrawiec, “*First-principles calculations of bismuth induced changes in the band structure of dilute Ga–V–Bi and In–V–Bi alloys: chemical trends versus experimental data*”, *Semiconductor Science and Technology* 30 (2015) 094001.
- [12] I. Gorczyca, S.P. Lepkowski, T. Suski, N.E. Christensen, A. Svane, “*Influence of indium clustering on the band structure of semiconducting ternary and quaternary nitride alloys*”, *Physical Review B* 80 (2009) 075202.
- [13] G. Kunert, S. Dobkowska, T. Li, H. Reuther, C. Kruse, S. Figge, R. Jakiela, A. Bonanni, J. Grenzer, W. Stefanowicz, M. Sawicki, T. Dietl, D. Hommel, “*Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N epitaxial films with high magnetization*”, *Applied Physics Letters* 101 (2012) 022413.
- [14] M.J. Winiarski, M. Polak, P. Scharoch, “*Anomalous band-gap bowing of AlN<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> alloy*”, *Journal of Alloys and Compounds* 575 (2013) 158-161.
- [15] V. Virkkala, V. Havu, F. Tuomisto, M.J. Puska, “*Origin of band gap bowing in dilute GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> and GaP<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> alloys: A real-space view*”, *Physical Review B* 88 (2013) 035204.
- [16] G. Sahoo, S.R. Meher, M.K. Jain, “*Room temperature growth of high crystalline quality Cu<sub>3</sub>N thin films by modified activated reactive evaporation*”, *Materials Science and Engineering B* 191 (2015) 7-14.

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Moja dotychczasowa praca naukowa koncentrowała się na badaniu struktury elektronowej różnorodnych klas materiałów: nadprzewodników, półprzewodników, katalizatorów tlenkowych, termoelektryków oraz wybranych magnetyków (związków uranu).

### 5.1. Prace dotyczące nadprzewodników

- [P1] M.J. Winiarski, M. Samsel-Czekała, A. Ciechan, “*Strain effects on electronic structure of the iron selenide superconductor*”, *Europhysics Letters* 100 (2012) 47005.
- [P2] A. Ciechan, M.J. Winiarski, M. Samsel-Czekała, “*The Pressure Effects on Electronic Structure of Iron Chalcogenide Superconductors FeSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>*”, *Acta Physica Polonica A* 121 (2012) 820-823.

- [P3] M.J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, A. Ciechan, “Strain effects on the electronic structure of the  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  superconductor”, *Journal of Alloys and Compounds* 566 (2013) 187-190.
- [P4] A. Ciechan, M.J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, “The substitution effects on electronic structure of iron selenide superconductors”, *Intermetallics* 41 (2013) 44-50.
- [P5] A. Ciechan, M.J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, “Magnetic phase transitions and superconductivity in strained  $FeTe$ ”, *Journal of Physics: Condensed Matter* 26 (2014) 025702.
- [P6] M.J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, A. Ciechan, “Strain effects on electronic structure and superconductivity in the iron telluride”, *Intermetallics* 52 (2014) 97-100.
- [P7] M.J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, A. Ciechan, “Electronic structure of ruthenium-doped iron chalcogenides”, *Journal of Applied Physics* (2014) 223903.
- [P8] A. Ciechan, M.J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, “Magnetism and superconductivity of S-substituted  $FeTe$ ”, *Journal of Alloys and Compounds* 630 (2015) 100-105.
- [P9] M.J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, A. Ciechan, “Strain effects on electronic structure of  $Fe_{0.75}Ru_{0.25}Te$ ”, *Materials Chemistry and Physics* 186 (2017) 492-497.
- [P10] M.J. Winiarski, J. Zasada, M. Samsel-Czekala, “Strain effects on electronic structures of monolayer iron sulphide and selenide”, *Computational Materials Science* 142 (2018) 372-376.
- [P11] M. Samsel-Czekala, M.J. Winiarski, “Electronic structure and Fermi surface of iron-based superconductors  $R_2Fe_3Si_5$  ( $R=Lu;Y;Sc$ ) from first principles”, *Intermetallics* 31 (2012) 186-190.
- [P12] M.J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, “The electronic structure of rare-earth iron silicide  $R_2Fe_3Si_5$  superconductors”, *Solid State Sciences* 26 (2013) 134-138.
- [P13] M. Samsel-Czekala, M.J. Winiarski, “Electronic structure of superconducting  $Lu_2Ni_3Si_5$  and its reference compound  $Y_2Ni_3Si_5$  by *ab initio* calculations”, *Intermetallics* 20 (2012) 63-67.
- [P14] M.J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, “Electronic structure of 344-type superconductors  $La_3(Ni;Pd)_4(Si;Ge)_4$  by *ab initio* calculations”, *Journal of Alloys and Compounds* 546 (2013) 124-128.
- [P15] M.J. Winiarski, “Electronic structure of  $Sr(Pt;Pd)_2Ge_2$  superconductors by *ab initio* calculations”, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 29 (2016) 29-32.
- [P16] P. Ruzala, M.J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, “Dirac-like band structure of  $LaTESb_2$  ( $TE = Ni, Cu, and Pd$ ) superconductors by DFT calculations”, *Computational Materials Science* 154 (2018) 106-110.
- [P17] M.J. Winiarski, M. Samsel-Czekala, “Electronic structure of the heavy-fermion superconductor  $Ce_2Ni_3Ge_5$  and its reference  $Ce_2Ni_3Si_5$  compound by *ab initio* calculations”, *Journal of Alloys and Compounds*. 560 (2013) 123-126.



- [P18] M.J. Winiarski, M. Samsel-Czekała, "The electronic structure of  $CeNiGe_3$  and  $YNiGe_3$  superconductors by *ab initio* calculations", Solid State Communications 179 (2014) 6-10.
- [P19] M.J. Winiarski, "Electronic structure of non-centrosymmetric superconductors  $Re_{24}(Nb;Ti)_5$  by *ab initio* calculations", Journal of Alloys and Compounds 616 (2014) 1-4.
- [P20] M.J. Winiarski, M. Samsel-Czekała, "Electronic structure of non-centrosymmetric superconductor  $LaPdSi_3$  and its reference compound  $LaPdGe_3$ ", Intermetallics 56 (2015) 44-47.

Tematyka mojej rozprawy doktorskiej obejmowała badania struktury elektronowej kilku rodzin związków nadprzewodzących [P1-P4, P11-P14, P17-P18]. Wśród nich szczególnie interesujące są chalcogenki żelaza ( $FeSe$  i pochodne związki), ponieważ ich komórki elementarne wykazują najprostszą budowę warstwową w porównaniu z innymi wysokotemperaturowymi nadprzewodnikami żelazowymi. Poza tym nie są tak toksyczne jak arsenki, co sugeruje ich duży potencjał aplikacyjny. W latach 2012-2018 opublikowałem serię prac [P1-P10] na temat struktury elektronowej chalcogenków żelaza, w zależności od domieszkowania oraz odkształceń komórki elementarnej. W pracach tych wykazano korelację pomiędzy występowaniem niekonwencjonalnego nadprzewodnictwa a fluktuacjami spinowymi, związanymi z tzw. *nestingiem* powierzchni Fermiego oraz odpowiednim porządkiem antyferromagnetycznym typu *single-stripe*.

Ponadto przeprowadziłem badania struktury elektronowej innych znanych nadprzewodzących związków żelaza [P11, P12], niklu [P13, P14] i palladu [P15, P16]. Pomimo faktu, że związki te nie wykazują niekonwencjonalnego nadprzewodnictwa, ich własności elektronowe mogą stanowić interesującą referencję dla nadprzewodników żelazowych.

Hipoteza parowania za pośrednictwem fluktuacji spinowych może być również rozważana dla nadprzewodników ciężkofermionowych, czego dowodzą opublikowane w ramach rozprawy doktorskiej prace na temat struktury elektronowej  $Ce_2Ni_3Ge_5$  [P17] i  $CeNiGe_3$  [P18].

W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszyły się nadprzewodniki niecentrosymetryczne, dla których rozważa się możliwość występowania częściowo niekonwencjonalnego (trypletowego) parowania z powodu silnego antysymetrycznego oddziaływania spinowo-orbitalnego. W tej tematyce opublikowałem badania struktury elektronowej  $Re_{24}(Nb;Ti)_5$  [P19] i  $LaPdSi_3$  [P20].

## 5.2. Pozostałe prace dotyczące półprzewodników

- [P21] P. Scharoch, M. Winiarski, "An efficient method of DFT/LDA band-gap correction", Computer Physics Communications 184 (2013) 2680-2683.
- [P22] M.J. Winiarski, M.P. Polak, P. Scharoch, "Anomalous band-gap bowing of  $AlN_{1-x}P_x$  alloy", Journal of Alloys and Compounds 575 (2013) 158-161.
- [P23] M.P. Polak, M.J. Winiarski, K. Wittek, P. Scharoch, "Elastic Properties and the Band Gap of Semiconductor Alloy: A Comparative Study of Various *Ab Initio* Approaches", Advances in Materials Science and Engineering 2016 (2016) 1429023.

- [P24] T. Woźniak, P. Scharoch, M.J. Winiarski, “*Structural Parameters and Electronic Structure of Monolayers of Transition Metal Dichalcogenides from Ab Initio Calculations*”, Acta Physica Polonica A 129 (2016) A-56.
- [P25] M.P. Polak, P. Scharoch, R. Kudrawiec, J. Kopaczek, M.J. Winiarski, W.M. Linhart, M.K. Rajpalke, K.M. Yu, T.S. Jones, M.J. Ashwin, T.D. Veal, “*Theoretical and experimental studies of electronic band structure for GaSb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> in the dilute Bi regime*”, Journal of Physics D: Applied Physics 47 (2014) 355107.

Wśród prac na temat struktury elektronowej wybranych półprzewodników [P21-P25], jedną z najbardziej oryginalnych jest opracowanie efektywnej metody poprawy wyników wyznaczania przerw wzbronionych półprzewodników z obliczeń DFT [P21]. W ramach standardowych obliczeń struktury pasmowej zaproponowano jednoparametrową poprawkę, która prowadzi do uzgodnienia teoretycznych wartości przerwy wzbronionej z danymi eksperymentalnymi. Ponadto wykazano, że dla półprzewodników o strukturze blendy cynkowej istnieje liniowa zależność pomiędzy eksperymentalnymi wartościami przerwy energetycznej a parametrem poprawki. Ta metoda pozwala również na określenie *ab initio* przerwy energetycznej dla dowolnego składu półprzewodnikowego roztworu stałego w przypadku, gdy znane są wyniki dla dwóch dowolnych jego składów.

Warto również podkreślić wkład badań teoretycznych w zrozumienie zjawisk zachodzących w półprzewodnikach o wąskiej przerwie energetycznej GaSb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> [P25]. Obecność atomów Bi w takich układach powoduje zwężenie przerwy energetycznej i bardzo silny wzrost oddziaływania spinowo-orbitalnego. Oba te zjawiska są pożądane z punktu widzenia zastosowań takich materiałów w optoelektronice. Współpraca z zespołem eksperymentalnym, realizującym badania nad półprzewodnikami III-V domieszkowanymi Bi, była bezpośrednią motywacją do przeprowadzenia analogicznych badań teoretycznych dotyczących azotków domieszkowanych talem [H1, H4, H6].

### 5.3. Prace dotyczące katalizatorów tlenkowych

- [P26] T. Pabisiak, M.J. Winiarski, T. Ossowski, A. Kiejna, “*Adsorption of gold subnanostructures on a magnetite(111) surface and their interaction with CO*”, Physical Chemistry Chemical Physics 18 (2016) 18169-18179.
- [P27] T. Pabisiak, M.J. Winiarski, A. Kiejna, “*CO adsorption on small Au<sub>n</sub> (n = 1–4) structures supported on hematite. I. Adsorption on iron terminated α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surface*”, Journal of Chemical Physics 144 (2016) 044704.
- [P28] T. Pabisiak, M.J. Winiarski, A. Kiejna, “*CO adsorption on small Au<sub>n</sub> (n = 1–4) structures supported on hematite. II. Adsorption on the O-rich termination of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface*”, Journal of Chemical Physics 144 (2016) 044705.
- [P29] M.J. Winiarski, M. Kurnatowska, “*Electronic structure of Ce<sub>1-x</sub>MO<sub>2</sub>, where M = Rh, Pd, by MBJLDA calculations*”, Solid State Sciences 86 (2018) 34-37.
- [P30] M. Kurnatowska, E. Piskorska-Hommel, P. Kraszkiewicz, M.J. Winiarski, “*New doubly doped cerium oxide Ce<sub>1-x-y</sub>Yb<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>O<sub>2-δ</sub>: the effect of ytterbium doping on stabilization of reduced palladium species on doped ceria oxide*”, Materials Chemistry and Physics 229 (2019) 49-55.

Adsorpcja atomów metali szlachetnych na powierzchniach hematytu i magnetytu (tlenków żelaza) cieszy się dużym zainteresowaniem ze względu na własności katalityczne takich układów. Obliczenia dla powierzchni hematytu (0001) oraz magnetytu (111) wskazały na odmienny charakter adsorpcji nanocząstek Au na terminacji żelazowej w porównaniu z terminacją tlenową. Ponieważ w rzeczywistych układach tworzonych z tlenków żelaza uzyskanie czystych terminacji jest trudnym zadaniem, potrzebna jest dokładna analiza powyższych zjawisk. Następnie badano adsorpcję cząsteczek CO na układach Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [P26, P27] oraz Au/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [P28]. Uzyskane wyniki są wstępem do dalszych badań dotyczących własności katalitycznych powierzchni hematytu i magnetytu pokrytych cząstkami złota w skali subnano.

Kolejną grupą badanych katalizatorów są mieszane tlenki ceru Ce<sub>1-x</sub>MO<sub>2</sub>, gdzie *M* jest metalem przejściowym. Takie układy mogą charakteryzować się tzw. samoregeneracją, czyli odpornością na warunki panujące w rzeczywistych układach katalitycznych. Dotychczas opublikowałem wstępne badania struktury elektronowej Ce<sub>1-x</sub>MO<sub>2</sub>, gdzie *M* = Rh i Pd [P29], których celem było przeanalizowanie działania współczesnej metodologii obliczeń DFT oraz wyznaczenie widm spektroskopii rentgenowskiej adsorpcji (XAS), które mogą być zweryfikowane eksperymentalnie, jak w przypadku Ce<sub>1-x-y</sub>Yb<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>O<sub>2-δ</sub> [P30].

#### 5.4. Prace dotyczące termoelektryków

- [P31] M.J. Winiarski, K. Bilińska, K. Ciesielski, D. Kaczorowski, “*Thermoelectric performance of p-type half-Heusler alloys ScMSb (M = Ni, Pd, Pt) by ab initio calculations*”, *Journal of Alloys and Compounds* 762 (2018) 901-905.
- [P32] M.J. Winiarski, K. Bilińska, “*High thermoelectric power factors of p-type half-Heusler alloys YNiSb, LuNiSb, YPdSb, and LuPdSb*”, *Intermetallics* 108 (2019) 55.

Badania struktury elektronowej i własności transportowych wybranych faz pół-Heuslera [P31, P32] zostały przeprowadzone niedawno. W pracach tych wykazano dobrą ilościową zgodność pomiędzy wynikami modelowania i literaturowymi danymi eksperymentalnymi oraz najnowszymi wynikami prac eksperymentalnych prowadzonych w INTiBS PAN. Przewidziane teoretycznie wysokie wartości termoelektrycznego współczynnika mocy dla ScPtSb w wysokich temperaturach oraz YNiSb i LuNiSb w temperaturze pokojowej powodują, że wyniki dalszych badań nad tymi i podobnymi układami mogą być interesujące z punktu widzenia potencjalnych zastosowań tych materiałów.

#### 5.5. Pozostałe prace

- [P33] M. Winiarski, P. Scharoch, “*Ab initio study of basic material properties of Fe, Co and Ni ferromagnetic crystals*”, *Computational Materials Science* 48 (2010) 700-704.
- [P34] M. Samsel-Czekała, E. Talik, M.J. Winiarski, R. Troć, “*X-ray photoemission spectrum, electronic structure, and magnetism of UCu<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub>*”, *Journal of Alloys and Compounds* 638 (2015) 313-319.
- [P35] M.J. Winiarski, P. Dereń, “*Electronic structure of A<sub>2</sub>B'B''O<sub>6</sub> -type (A = Ca, Sr, Ba; B' = Mg, Zn; B'' = Mo, W) double perovskite oxides*”, *Optical Materials* 90 (2019) 95-98.

Z moich pozostałych prac, poświęconych głównie badaniu działania metodologii obliczeń DFT dla wybranych klas układów (ferromagnetycznych metali przejściowych [P33], międzymetalicznych związków uranu [P34], tlenków o strukturze podwójnego perowskitu [P35]), szczególnie ciekawe wydaje się bezpośrednie porównanie pomiędzy wynikami teoretycznego modelowania w ramach formalizmu LDA+*U* i eksperymentalnymi widmami spektroskopii rentgenowskiej (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) dla ferromagnetycznego  $UCu_xSb_2$ . W pracy [P34] wyznaczono optymalne wartości poprawki oddziaływania *U* zarówno dla pasm typu 5*f* uranu jak i stanów 3*d* miedzi.

### 5.6. Działalność recenzencka

Recenzowałem kilkadziesiąt artykułów naukowych dla kilkunastu czasopism oraz projekt grantowy dla Czeskiej Fundacji Nauki. W 2016 roku *Journal of Alloys and Compounds* przyznał mi tytuł "Outstanding Reviewer". Od 2018 roku jestem członkiem międzynarodowej rady doradczej *Materials Research Express*.

### 5.7. Działalność dydaktyczna

Pomimo faktu, że INTiBS PAN nie jest uczelnią, prowadziłem staże/współprace ze studentami Politechniki Wrocławskiej i Uniwersytetu Wrocławskiego. Dziewięć z moich dotychczasowych publikacji powstało z udziałem współautorów, którzy nie posiadali tytułu magistra. Byłem promotorem pracy dyplomowej obronionej na Uniwersytecie Wrocławskim. Aktualnie jestem promotorem pomocniczym w przewodzie doktorskim w INTiBS PAN.

### 5.8. Dane bibliometryczne wszystkich publikacji (stan z 02.04.2019):

- sumaryczny impact factor według listy *Journal Citation Reports* (JCR): 106.78
- liczba cytowań publikacji według bazy *Web of Science*: 230 (143 bez autocytaowań)
- indeks Hirscha według bazy *Web of Science*: 9

Maciej Wiśniewski